

SÉRIE A, N° 4259

N° D'ORDRE : 5110

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Federico PERADEJORDI

1^{re} THÈSE. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 avril 1964 devant la Commission d'examen.

M. FREYMANN	<i>Président</i>
M ^{lle} JOSIEN	} <i>Examineurs</i>
M. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS 15^e

1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : PERADEJORDI

Prénom : Federico

Date de la soutenance : 18 avril 1964

Numéro d'ordre : Série A, 4259, N° 5110

1

Federico PERADEJORDI. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 55 p., 23 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4259, N° 5110.

2

Federico PERADEJORDI. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 55 p., 23 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4259, N° 5110.

3

Federico PERADEJORDI. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 55 p., 23 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4259, N° 5110.

4

Federico PERADEJORDI. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 55 p., 23 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4259, N° 5110.



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Federico PERADEJORDI

1^{re} THÈSE. — Sur la méthode semi-empirique de Pariser et Parr pour le calcul des fonctions d'onde moléculaires. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et de leurs dérivés substitués monoaminés.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 avril 1964 devant la Commission d'examen.

M. FREYMANN	<i>Président</i>
M ^{lle} JOSIEN	} <i>Examineurs</i>
M. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS 15^e

1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et algèbre supérieure.	MARECHAL	T Optique théor. et Appli.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	CHADEFAUD	T Botanique.
PREVOST	T Chimie organique.	M ^{lle} LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.
WYART	T Minéralo. et Cristal.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
TEISSIER	T Zoologie.	DEVILLERS	T Anatomie et Hist. Compar.
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay).	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
AUGER	T Physique quantique et relativité.	FRANÇON	T Physique (SPCN).
MONNIER	T Physiologie générale.	GLANGEAUD	T Géographie Phys. et Géol.
PIVETEAU	T Paléontologie.	GODEMENT	T Mathématiques (MGP).
ROCARD	T Physique (ENS).	PISOT	T Tech. Math. de la Phys.
CARTAN	T Mathématiques (ENS).	ROCH	T Géologie.
LAFFITTE	T Chimie générale.	SCHATZMANN	T Astrophysique.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	TERMIER	T Géologie générale.
COULOMB	T Physique du globe.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
M ^{lle} COUSIN	T Biol. animale (SPCN).	LENNUIER	T Physique (MGP).
CHRETIEN	T Chimie minérale.	RIZET	T Génétique (Orsay).
DRACH	T Zoologie.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
KASTLER	T Physique (ENS).	M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique.
EPHRUSSI	T Génétique.	DIXMIER	T Mathématiques (MPC).
RIVIÈRE	T Géol. SPCN et Sedimentologie (Orsay).	SOUCHAY	T Chimie générale.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB).	AIGRAIN	T Electrotechnique gén.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	BRUSSET	T Chimie systématique.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
ARNULF	T Optique appliquée.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
MORAND	T Physique Enseignement.	M ^{me} HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB).
SOLEILLET	T Physique (PCB).	PIAUX	T Chimie (MPC).
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides.	BRUN	T Mécanique théorique des fluides.
PETIT	T Biologie maritime.	LEDERER	T Chimie biolog. (Orsay).
QUENEY	T Météor. et dynamique atmosphérique.	M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.).
GALLIEN	T Embryologie.	M ^{me} LELONG	T Mathématiques II (ENS).
EICHHORN	T Botanique.	BELLAIR	T Géologie (SPCN).
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN).	COTTE	T Physique électricité.
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie Physique.	DUBOIS J. E.	T Chimie organique.
THELLIER	T Physique du globe.	LAMOTTE	T Zoologie (ENS).
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay).	MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	OLMER	T Energétique générale.
PONCIN	T Mécanique générale.	ROUAULT	T Electricité (Orsay).
DUBREIL	T Arithm. et Théorie des Nombres.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
QUELET	T Chimie organique.	BARCHIEWITZ	T Chimie Physique.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	BROSSEL	T Physique atomique.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc. l.	BUSER	T Physiologie comparée.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	CAMUS	T Physiologie Vég. Orsay.
JUNG	T Géologie.	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.	CURIEN	T Minéralo. et cristallog.
WIEMANN	T Chimie organ. et struc.	MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay).
JACQUINOT	T Spectroscopie et Phys. céleste (Orsay).	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
VASSY	T Physique de l'Atmosph.	PANNETIER	T Chimie générale.
DESTOUCHES	T Théorie Physiques.	POSSOMPS	T Zoologie.
AMIEL	T Chimie générale.	PULLMANN	T Chimie quantique.
HOCART	T Minéralo. et Cristallog.	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).
J. P. MATHIEU	T Physique Optique.	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Ors.).
COUTEAUX	T Cytologie.	VILLE	T Econométrie.
MAY	T Zoologie (Orsay).	WILLEMART	T Chimie PCB.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	DODE	T Chimie (Orsay).
FELDMANN	T Biologie végét. marine.	FREYMAN	T Recherches Physiques.
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).	GUINCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay).
JOST	T Physiologie comparée.	ROLLET	T Chimie minérale.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Phys. mathémat.	M ^{lle} JOSIEN	T Chimie SPCN.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.
CHOUARD	T Physiologie végétale.	ARNOULT	T Electronique (Orsay).
MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.).	CHAPELLE	T Physique I (Orsay).
BRELOT	T Calcul diff. et Intégr.	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).
NORMANT	T Synthèse organique.	DENY	T Mathématiques Gén. (Orsay).
BENARD	T Chimie minérale.	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides.
BUVAT	T Botanique (ENS).	LUCAS G.	T Géologie.
DUGUE	T Statistiques Mathém.	ALLARD	T Chimie Physique.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay).
ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère.
		M ^{me} ALBE-FESSARD	T Psycho-physiol.
		FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay).

(suite en dernière page)

SUR LA MÉTHODE SEMI-EMPIRIQUE
DE PARISER ET PARR POUR LE CALCUL
DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES.
CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA FORCE
BASIQUE DE DÉRIVÉS AZOTÉS
DES HYDROCARBURES CONJUGUÉS
ALTERNANTS ET DE LEURS DÉRIVÉS
SUBSTITUÉS MONOAMINÉS

PAR

Federico PERADEJORDI

INTRODUCTION

Il est bien connu que le procédé non empirique de calcul des fonctions d'onde moléculaires, tel qu'il a été développé par Roothaan [1] dans le cadre de la méthode du champ autocohérent, conduit à de grandes difficultés techniques. Ceci reste encore vrai si l'on se limite à l'étude du système des électrons π des molécules aromatiques. L'utilisation de cette méthode devient, avec la taille des molécules, rapidement impraticable, malgré le recours à des puissantes calculatrices électroniques. Cette situation est certainement aggravée par le fait que les approximations introduites dans la méthode (en particulier, corrélations électroniques incomplètement considérées) rendent nécessaire une interaction de configurations assez poussée pour obtenir un accord relativement satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

Pour ces raisons, l'étude des grosses molécules, dans l'approximation des orbitales moléculaires, a été réalisée par l'application de méthodes empiriques, du type Hückel [2, 3] pour les hydrocarbures et du type Wheland & Pauling [4] pour les molécules hétéroatomiques. Dans ces méthodes on n'explicite pas l'opérateur hamiltonien monoélectronique. L'attribution de valeurs empiriques aux éléments de matrice facilite leur utilisation du point de vue du calcul numérique. Néanmoins, outre les difficultés du choix des paramètres empiriques, le fait de ne pas expliciter les interactions électroniques rend la justification théorique de ces approximations peu satisfaisante malgré les résultats qualitatifs qu'elles permettent d'atteindre.

En dernier lieu les approximations introduites par Pariser & Parr [5, 6] dans

le calcul des fonctions d'onde électronique ont permis de réaliser des progrès notables dans l'étude des grosses molécules. Ces approximations conduisent à des méthodes de calcul qui tiennent compte d'une manière explicite des interactions électroniques, tout en ne conservant qu'un développement mathématique et des calculs numériques simples qui permettent d'aborder l'étude des grosses molécules d'intérêt chimique et biologique. Les approximations de Pariser & Parr permettent de mieux tenir compte de la corrélation électronique par l'introduction d'éléments empiriques choisis de manière rationnelle. La méthode choisie consiste à individualiser les atomes dans les molécules comme cela a été suggéré par Moffitt [7]. On obtient ainsi une nette amélioration de l'accord entre les résultats calculés et les valeurs expérimentales.

La première partie de notre travail est consacrée à : a) préciser la nature de certaines des approximations de Pariser & Parr ; b) montrer comment ces approximations peuvent être utilisées dans le cadre du champ moléculaire auto-cohérent, même pour des molécules aromatiques possédant des hétéroatomes, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours au processus itératif de calcul.

Dans la deuxième partie, à l'aide des méthodes semi-empiriques classiques et des méthodes qui dérivent des approximations de Pariser & Parr, on a essayé d'interpréter théoriquement la force basique de molécules hétéroatomiques azotées. Plus particulièrement, certains termes de l'énergie de protonation ont été calculés par des méthodes de plus en plus élaborées ; ceci permet de faire des remarques utiles sur la valeur relative de ces méthodes. Notre étude a porté sur les molécules de pyridine, d'isoquinoléine, de quinoléine, d'acridine et sur leurs dérivés monoaminés, série pour laquelle on dispose de mesures réalisées dans des conditions expérimentales identiques.

I. Sur la méthode de Pariser et Parr

1. **Généralités.** — Les approximations de Pariser & Parr sont des hypothèses simplificatrices complémentaires introduites dans le cadre général de la méthode des produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires, telle qu'elle a été développée et appliquée par Goepert-Mayer & Sklar [8], Craig [9] et Roothaan [1] à l'étude du système d'électrons π des molécules aromatiques. Nous ne reprendrons pas ici l'exposé détaillé de cette méthode qui a fait l'objet de nombreux travaux (voir, par exemple, [10]). Nous nous bornerons à rappeler les quelques définitions et notations nécessaires à l'exposé de notre travail.

Dans cette méthode l'opérateur hamiltonien du système des n électrons π d'une molécule aromatique s'écrit

$$\mathcal{H}(1, 2, \dots, n) = H^c(1, 2, \dots, n) + \frac{1}{2} \sum_{a, b=1}^n \frac{e^2}{r_{ab}},$$

où e^2/r_{ab} note le potentiel d'interaction coulombien entre les électrons a et b du système et H^c est la partie de l'hamiltonien attachée au cœur de la molécule (noyaux atomiques et électrons localisés). L'opérateur hamiltonien du cœur est donné par l'expression $H^c = \sum_{a=1}^n h^c(a)$, où h^c est égal à la somme $h^c = T(a) + U(a)$ si

T est l'opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron a et U l'opérateur associé à l'énergie potentielle du même électron, soumis au champ électrostatique dû au cœur de la molécule.

La fonction d'onde de l'état fondamental d'un système à nombre pair d'électrons π est décrite par une fonction du type déterminant de Slater [11]

$$\Phi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\beta(1) & \dots & \varphi_N\alpha(1) & \varphi_N\beta(1) \\ \varphi_1\alpha(2) & \varphi_1\beta(2) & \dots & \varphi_N\alpha(2) & \varphi_N\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1\alpha(n) & \varphi_1\beta(n) & \dots & \varphi_N\alpha(n) & \varphi_N\beta(n) \end{vmatrix},$$

où α et β notent les fonctions de spin et les φ_i les $N = n/2$ orbitales moléculaires doublement occupées. Les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p\pi$, (χ_p) centrées sur les atomes p de la molécule, soit

$$(1) \quad \varphi_i(a) = \sum_p x_{ip} \chi_p(a).$$

L'énergie totale associée à la fonction Φ normalisée,

$$(2) \quad E_\Phi = \int \Phi \mathcal{H} \Phi \, d\tau;$$

est donnée par l'expression

$$E_\Phi = 2 \sum_{i=1}^N \bar{C}_i^c(a) + \sum_{i,j=1}^N (2 J_{ij} - K_{ij}),$$

où $\bar{C}_i^c$ représente la contribution de l'orbitale moléculaire φ_i à l'énergie de cœur de la molécule

$$(3) \quad \bar{C}_i^c = \int \varphi_i(a) h^c(a) \varphi_i(a) \, d\tau$$

et J_{ij} , K_{ij} représentent les intégrales moléculaires de Coulomb et d'échange

$$J_{ij} = \int \varphi_i(a) \varphi_j(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_i(a) \varphi_j(b) \, d\tau \text{ et } K_{ij} = \int \varphi_i(a) \varphi_j(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_j(a) \varphi_i(b) \, d\tau.$$

L'énergie $\bar{C}_i^c$ peut s'exprimer en fonction des orbitales atomiques, d'après (3) et (1) :

$$\bar{C}_i^c = \sum_p x_{ip}^2 \alpha_p^c + \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} x_{ip} x_{iq} \beta_{pq}^c,$$

où α_p^c et β_{pq}^c sont les intégrales atomiques

$$\alpha_p^c = \int \chi_p(a) h^c(a) \chi_p(a) \, d\tau, \quad \beta_{pq}^c = \int \chi_p(a) h^c(a) \chi_q(a) \, d\tau.$$

Les approximations de Goepert-Mayer & Sklar [8] permettent d'explicitier le potentiel de cœur $U(a)$. Il en résulte que l'intégrale α_p^c prend la forme

$$(4) \quad \alpha_p^c = W_p^{+n_p} - \sum_{q \neq p} n_q (qq | pp) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp),$$

où n_p est le nombre d'électrons du p^{me} atome qui contribuent au système π , $W_p^{+n_p}$ est le n^{me} potentiel d'ionisation de l'atome p dans un état de valence équivalent à celui qu'il a dans la molécule étudiée. (qq, pp) est l'intégrale atomique de répulsion coulombienne

$$(qq|pp) = \int \chi_p(a) \chi_q(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(a) \chi_q(b) d\tau$$

et $(U_a : pp)$ représente l'intégrale de pénétration coulombienne

$$(U_a : pp) = - \int U_a(a) \chi_p(a) \chi_p(a) d\tau,$$

où l'indice a parcourt tous les atomes, y compris les hydrogènes.

Les coefficients κ_{ip} des orbitales atomiques, dans le développement des orbitales moléculaires, sont obtenus par minimisation de l'énergie. On est amené à résoudre les équations simultanées

$$\sum_p \kappa_{ip} (h_{pq} - S_{pq} \mathcal{E}_i) = 0$$

correspondant au déterminant séculaire $|h_{pq} - S_{pq} \mathcal{E}| = 0$; h_{pq} et S_{pq} notent les éléments matriciels

$$h_{pq} = \int \chi_p(a) h(a) \chi_q(a) d\tau, \quad S_{pq} = \int \chi_p(a) \chi_q(a) d\tau$$

et $\mathcal{E}_i$ l'énergie associée à l'orbitale moléculaire φ_i ,

$$(5) \quad \mathcal{E}_i = \int \varphi_i(a) h(a) \varphi_i(a) d\tau.$$

Les éléments h_{pq} , qu'on notera par la suite $h_{pp} = \alpha_p$, $h_{pq} = \beta_{pq}$, peuvent se calculer, soit : a) à partir de l'opérateur hamiltonien monoélectronique auto-cohérent de Hartree-Fock [1]

$$h^{cac}(a) = h^c(a) + \sum_i [2 J_i(a) - K_i(a)];$$

la sommation est étendue à toutes les orbitales moléculaires occupées, elle traduit l'interaction, dans le système π , entre l'électron a et tous les autres électrons, J_i et K_i représentant les opérateurs habituels de Coulomb et d'échange soit

$$J_i(a) \varphi_j(a) = \left[\int \varphi_i^2(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right] \varphi_j(a),$$

$$K_i(a) \varphi_j(a) = \left[\int \varphi_i(b) \varphi_j(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right] \varphi_i(a);$$

un processus itératif de calcul est nécessaire, on obtient ainsi des orbitales moléculaires et des énergies autocohérentes avec, pour α_p et β_{pq} , les expressions

$$(6) \quad \alpha_p = W_p^{+n} - \sum_{q \neq p} n_q (qq|pp) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp) + \sum_i \left\{ \sum_{r,s} \kappa_{ir} \kappa_{is} [2(rs|pp) - (rp|ps)] \right\},$$

$$(7) \quad \beta_{pq} = \beta_{pq}^c + \sum_i \left\{ \sum_{r,s} \kappa_{ir} \kappa_{is} [2(rs|pq) - (rp|qs)] \right\};$$

b) à partir d'un opérateur hamiltonien monoélectronique effectif, $h^{eff}(a)$, choisi au moyen d'autres critères.

2. Nature des approximations de Pariser et Parr. — La méthode de Pariser & Parr [5, 6], pour le calcul des grandeurs électroniques des molécules, introduit

deux sortes d'approximations différentes par leur objectif.

a) Le point de départ de cette méthode est un procédé qui permet de *reproduire les résultats de la méthode non empirique* (benzène et éthylène [5]) mais en réduisant considérablement les calculs. Ce procédé consiste à reformuler la théorie en considérant que :

1° le recouvrement différentiel est nul, $\chi_p(a) \chi_q(a) \equiv 0$ ($p \neq q$), donc

$$S_{pq} = \delta_{pq}, \quad (pq | rs) = \delta_{pq} \delta_{rs} (pq | rs),$$

ce qui ne laisse subsister dans les calculs qu'un petit nombre d'intégrales non nulles ;

2° les intégrales atomiques de cœur β_{pq}^c sont nulles sauf si p et q sont des atomes liés. Ces intégrales sont considérées comme des paramètres empiriques de base.

b) On modifie ensuite [6] les valeurs des intégrales atomiques biélectroniques coulombiennes par un procédé de calcul qui cherche à introduire les effets de corrélation électronique négligés dans l'approximation non empirique afin *d'obtenir un meilleur accord avec des résultats tirés de l'expérience*.

Ce procédé consiste essentiellement à assigner aux intégrales coulombiennes monocentriques la valeur $(pp | pp) = -W_p - A_p$; W_p et A_p sont respectivement les potentiels d'ionisation et les électroaffinités des atomes, considérés individuellement [5] dans l'état de valence qu'ils ont dans la molécule. Ces grandeurs sont déterminées à partir des données spectroscopiques des atomes libres.

Ce sont là deux types d'approximations indépendantes bien que celles de la deuxième catégorie soient rendues possibles par les hypothèses de la première.

I. Justification formelle par les orbitales de Löwdin. — Une conséquence immédiate et très importante des approximations de Pariser & Parr réside dans le fait que, par suite de l'introduction du recouvrement différentiel nul, il ne subsiste dans le calcul des intégrales moléculaires biélectroniques

$$\zeta_{kl}^{ij} = \int \varphi_i(a) \varphi_k(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_j(a) \varphi_l(b) d\tau$$

que des intégrales atomiques coulombiennes

$$\zeta_{kl}^{ij} = \sum_{pq} c_{ip} c_{kq} c_{jp} c_{lq} (p'p' | q'q').$$

Les multiplicateurs sont les produits des coefficients d'orbitales atomiques orthogonales de Pariser & Parr dans le développement

$$(8) \quad \varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi'_p.$$

Les orbitales moléculaires φ_i sont, par conséquent, normées sans l'intervention d'intégrales de recouvrement. Une question importante se pose ici : quelle est la nature des orbitales χ'_p pour qu'elles répondent à de telles conditions ?

Outre la renormalisation préalable, sans recouvrement, proposée par Pariser & Parr, une méthode possible consiste à utiliser des orbitales orthogonales par construction, comme les orbitales de Löwdin [12]

$$\bar{\chi}_p = \sum_q \chi_q (S)_{pq}^{-1/2} = \chi_p - \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} \chi_q S_{pq} + \frac{3}{8} \sum_{\substack{qr \\ (q \neq r, r \neq p)}} \chi_q S_{qr} S_{rp} + \dots$$

ou comme les orbitales localisées de l'état normal excité de Hall [13], ce qui per-

met de développer une théorie cohérente qui pourrait être la justification [14, 15] de méthodes comme celle de Pople [16].

Nous voulons montrer ici que la théorie de Pariser & Parr, exprimée dans la formulation qui cherche à reproduire les résultats de la méthode non empirique [5], peut être interprétée comme utilisant des orbitales de Löwdin [85] et que ceci reste encore vrai si le procédé utilisé pour l'éthylène et le benzène est étendu à des hydrocarbures conjugués de moindre symétrie.

Nous allons donc chercher à reproduire les niveaux énergétiques d'une molécule obtenus en utilisant des orbitales atomiques non orthogonales $\varphi_i = \sum_p \kappa_{ip} \chi_p$.

Les orbitales atomiques seront maintenant considérées comme orthogonales ; pour cela les orbitales moléculaires seront renormalisées en remplaçant chaque coefficient κ_{ip} par $c_{ip} = \kappa_{ip} (\sum_p \kappa_{ip}^2)^{-1/2}$, d'où $\sum_p c_{ip}^2 = 1$. Deux cas seront considérés.

A) La symétrie détermine les orbitales moléculaires (cas de l'éthylène et du benzène). Les coefficients c_{ip} sont, dans ce cas, ceux utilisés par Pariser & Parr. Il est facile de montrer que les c_{ip} coïncident avec ceux que l'on obtiendrait en développant les orbitales φ_i en combinaison linéaire d'orbitales de Löwdin

$$(9) \quad \varphi_i = \sum_p \bar{c}_{ip} \bar{\chi}_p.$$

En effet, les coefficients $\bar{c}_{ip}$ et c_{ip} ayant été déterminés par la symétrie doivent satisfaire à la condition $\bar{c}_{ip} = k_i c_{ip}$, où k_i est une constante. En accord avec les conditions de normalisation

$$\sum_p c_{ip}^2 = 1 \quad \text{et} \quad \sum_p \bar{c}_{ip}^2 = k_i^2 \sum_p c_{ip}^2 = 1,$$

on a nécessairement $k_i = 1$ et $\bar{c}_{ip} = c_{ip}$.

B) Les orbitales φ_i doivent être calculées par résolution d'une équation du type $h\varphi_i = \bar{C}_i \varphi_i$. Dans le cas général, il n'y aura pas coïncidence entre les coefficients des développements (8) et (9). Mais si les matrices $[h]$ d'éléments

$h_{pq} = \int \chi_p h \chi_q d\tau$ et $[S]$ d'éléments $S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau$ commutent, les coefficients c_{ip} sont à nouveau ceux du développement des φ_i en orbitales de Löwdin. En effet, il est connu que la commutation des matrices $[h]$ et $[S]$ entraîne :

a) la proportionnalité [17] entre les coefficients des développements avec ou sans considération du recouvrement $c_{ip} = k_i \kappa_{ip}$;

b) la proportionnalité [12] entre les coefficients des développements avec recouvrement ou avec orbitales de Löwdin $\bar{c}_{ip} = K_i \kappa_{ip}$. La normalisation donne

$$\sum_p c_{ip}^2 = k_i^2 \sum_p \kappa_{ip}^2 = 1, \quad \sum_p \bar{c}_{ip}^2 = K_i^2 \sum_p \kappa_{ip}^2 = 1$$

et entraîne l'égalité $c_{ip} = \bar{c}_{ip}$. Pour les hydrocarbures conjugués il y a des raisons d'admettre, comme l'a remarqué Mulliken [18], que les éléments matriciels h_{pq} et S_{pq} sont approximativement proportionnels. Comme une proportionnalité rigoureuse entraînerait la commutation [17] de $[h]$ et de $[S]$, les c_{ip} peuvent encore être considérés comme voisins de ceux du développement des φ_i en orbitales de Löwdin.

Remarque sur les intégrales atomiques. — Mulliken a proposé [19] de calculer les intégrales du type $(pq | rs)$ d'une manière approchée à l'aide de l'expression suivante :

$$(10) \quad (pq | rs) = \frac{1}{4} S_{pq} S_{rs} [(pp | rr) + (qq | rr) + (pp | ss) + (qq | ss)].$$

Si on admet cette technique, on montre [20, 21] que les orbitales de Löwdin rendent à peu près nulles les intégrales atomiques biélectroniques comportant un échange, c'est-à-dire les intégrales hybrides $(pq | pp)$, les intégrales d'échange $(pq | pq)$ et les intégrales à trois et à quatre centres $(pq | rr)$ et $(pq | rs)$. Le résultat est évidemment le même si on utilise pour calculer les intégrales $(pq | rs)$ l'approximation de Sklar [22]

$$(11) \quad (pq | rs) = S_{pq} S_{rs} (\overset{\times}{p}\overset{\times}{p} | \overset{\times}{q}\overset{\times}{q}),$$

où $\overset{\times}{\chi}_p$ représente une orbitale centrée au milieu du segment qui joint les atomes p et q.

Il est en outre facile de voir que les orbitales de Löwdin conduisent à des valeurs pour les intégrales coulombiennes $(pp | qq)$ pas très différentes de celles qu'on obtient en utilisant les orbitales atomiques χ_p non orthogonales. En effet, si l'on se limite aux termes du premier ordre en S dans le développement des orbitales de Löwdin, on aura

$$\bar{\chi}_p = \chi_p - \frac{1}{2} \sum_{r \neq p} S_{pr} \chi_r$$

et, pour l'intégrale coulombienne $(\bar{p}\bar{p} | \bar{q}\bar{q})$,

$$\int |\bar{\chi}_p|^2 \frac{e^2}{r_{ab}} |\bar{\chi}_q|^2 d\tau = \int (\chi_p - \frac{1}{2} \sum_{r \neq p} S_{pr} \chi_r)^2 \frac{e^2}{r_{ab}} (\chi_q - \frac{1}{2} \sum_{s \neq q} S_{qs} \chi_s)^2 d\tau,$$

qui peut s'écrire dans la notation simplifiée

$$(\bar{p}\bar{p} | \bar{q}\bar{q}) = (pp | qq) - \sum_{r \neq p} S_{rp} (pr | qq) - \sum_{s \neq q} S_{qs} (qs | pp).$$

L'introduction des procédés (10) et (11) pour le calcul des intégrales contenues dans les deux sommations ne laisse subsister que des termes du deuxième ordre en S ; par conséquent, on aura $(\bar{p}\bar{p} | \bar{q}\bar{q}) \simeq (pp | qq)$.

Remarque sur les intégrales de cœur. — En ce qui concerne les énergies de cœur, les valeurs choisies par Pariser & Parr pour les quantités $\beta_{pq}^c = \int \chi_p' h^c \chi_q' d\tau$ sont du même ordre de grandeur (voir tableau I) que les quantités non empiriques $\gamma_{pq}^c = \beta_{pq}^c - \frac{1}{2} S_{pq} (\alpha_p^c + \alpha_q^c)$.

TABLEAU I

Molécule	Grandeur non empirique γ_{pq}^c (eV)	Grandeur de Pariser & Parr β_{pq}^c (eV)
Benzène	— 2,48 [23]	— 2,39 et — 2,79 [5, 6]
Ethylène	— 2,80 [24, 25]	— 2,92 et — 3,13 [5, 6]
Transbutadiène C ₁₋₂	— 2,88 [26]	— 2,92 [6]
Transbutadiène C ₂₋₃	— 2,11 [26]	— 1,68 [6]

L'accord entre ces valeurs s'explique facilement si l'on admet que les orbitales

contenues sous le signe $\int$ sont des orbitales de Löwdin. En explicitant ces orbitales dans l'expression $\bar{\beta}_{pq}^c = \int \bar{\chi}_p h^c \bar{\chi}_q d\tau$, on a

$$\bar{\beta}_{pq}^c = \int (\chi_p - \frac{1}{2} \sum_{m \neq p} S_{pm} \chi_m) h^c (\chi_q - \frac{1}{2} \sum_{n \neq q} S_{qn} \chi_n) d\tau = \gamma_{pq}^c$$

si l'on ne conserve dans cette formule que les intégrales entre atomes liés et les termes du premier ordre en S .

Remarque sur les charges et les indices de liaison. — On montre [12] que, lorsque les matrices $[h]$ et $[S]$ commutent, la définition des charges et des indices de liaison, compte tenu du recouvrement, proposée par Chirgwin & Coulson [17]

$$q_r = \sum_{ip} n_i \kappa_{ir} \kappa_{ip} S_{rp}, \quad p_{rs} = \frac{1}{2} \sum_{ip} n_i \kappa_{ip} (\kappa_{ir} S_{sp} + \kappa_{is} S_{rp})$$

(n_i note le nombre d'électrons dans la i^{me} orbitale), conduit au même résultat que lorsque ces quantités sont calculées en suivant la définition de Löwdin [12]

$$\bar{q}_r = \sum_i n_i \bar{c}_{ir}^2, \quad \bar{p}_{rs} = \sum_i n_i \bar{c}_{ir} \bar{c}_{is},$$

où l'on considère les $\bar{\chi}_p$ comme des orbitales vraiment atomiques, soit

$$\bar{q}_r = q_r, \quad \bar{p}_{rs} = p_{rs}.$$

Pour les hydrocarbures conjugués, le commutateur $[h, S] - S[h, S]$ étant presque nul, on peut penser que les charges et les indices de liaison calculés, soit par la méthode non empirique, soit par la méthode empirique utilisant les orbitales de base $\bar{\chi}_p$, ne sont, en général, pas très différentes, ceci malgré le fait que les orbitales $\bar{\chi}_p$ ne sont pas atomiques parce que non complètement localisées autour de l'atome p .

2. Exemple : le transbutadiène. — Les coefficients des orbitales atomiques du transbutadiène ne sont pas imposés par la symétrie (fig. 1).

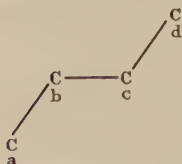


FIG. 1.

Ce corps a fait l'objet d'un grand nombre d'études ; des fonctions d'onde déterminées selon les techniques semi-empiriques et non empiriques sont bien connues. C'est donc un exemple de choix pour illustrer les remarques précédentes.

Parr & Mulliken [26] ont réalisé un calcul non empirique de la fonction d'onde de cette molécule. Les orbitales de base choisies par ces auteurs sont des orbitales de Slater [27] χ_p avec une charge effective $Z = 3,18$ pour l'atome de carbone. Si maintenant on exprime les orbitales de Löwdin $\bar{\chi}_p = \sum_p \chi_q (S)_{pq}^{-1/2}$ en fonction des orbitales χ_p on obtient :

$$\begin{aligned} \bar{\chi}_a &= 1,031 \, 1 \chi_a - 0,148 \, 3 \chi_b + 0,008 \, 5 \chi_c + 0,000 \, 4 \chi_d, \\ \bar{\chi}_b &= -0,148 \, 3 \chi_a + 1,053 \, 4 \chi_b - 0,125 \, 1 \chi_c + 0,008 \, 5 \chi_d, \\ \bar{\chi}_c &= 0,008 \, 5 \chi_a - 0,125 \, 1 \chi_b + 1,053 \, 4 \chi_c - 0,148 \, 3 \chi_d, \\ \bar{\chi}_d &= 0,000 \, 4 \chi_a + 0,008 \, 5 \chi_b - 0,148 \, 3 \chi_c + 1,031 \, 1 \chi_d. \end{aligned}$$

Ces orbitales peuvent être considérées comme des orbitales moléculaires très localisées ou quasi atomiques.

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

Le développement des orbitales moléculaires autocohérentes de l'état fondamental du transbutadiène déterminées par Parr & Mulliken en fonction des orbitales de Löwdin calculées ci-dessus, donne

$$\varphi_1 = 0,421 (\bar{\chi}_a + \bar{\chi}_d) + 0,569 (\bar{\chi}_b + \bar{\chi}_c),$$

$$\varphi_2 = 0,559 (\bar{\chi}_a - \bar{\chi}_d) + 0,433 (\bar{\chi}_b - \bar{\chi}_c).$$

La renormalisation des orbitales moléculaires autocohérentes avec recouvrement nul conduit à

$$\varphi'_1 = 0,426 (\chi'_a + \chi'_d) + 0,564 (\chi'_b + \chi'_c),$$

$$\varphi'_2 = 0,544 (\chi'_a - \chi'_d) + 0,452 (\chi'_b - \chi'_c).$$

TABLEAU II

	Intégrales de Löwdin		Intégrales non empiriques de Parr & Mulliken	
coulombiennes	$(\bar{a}\bar{a} \bar{a}\bar{a})$	17,289 2 eV	$(aa aa)$	16,929 8 eV
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{b}\bar{b})$	17,578 7	$(bb bb)$	16,929 8
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{b}\bar{b})$	9,015 2	$(aa bb)$	9,239 1
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{c}\bar{c})$	8,638 2	$(bb cc)$	8,694 1
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{c}\bar{c})$	5,482 4	$(aa cc)$	5,523 6
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{d}\bar{d})$	3,787 2	$(aa dd)$	3,828 0
hybrides, d'échange et à trois ou quatre centres	$(\bar{a}\bar{a} \bar{a}\bar{b})$	— 0,062 8	$(aa ab)$	3,607 4
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{a}\bar{b})$	— 0,080 2	$(bb ab)$	3,607 4
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{b}\bar{c})$	— 0,089 2	$(bb bc)$	2,932 7
	$(\bar{c}\bar{c} \bar{a}\bar{b})$	— 0,034 6	$(cc ab)$	1,933 5
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{b}\bar{c})$	0,046 4	$(aa bc)$	1,661 0
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{c}\bar{d})$	— 0,039 6	$(aa cd)$	1,258 7
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{a}\bar{b})$	0,111 5	$(ab ab)$	1,090 0
	$(\bar{b}\bar{c} \bar{b}\bar{c})$	0,061 7	$(bc bc)$	0,731 0
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{b}\bar{c})$	0,007 9	$(ab bc)$	0,635 8
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{a}\bar{c})$	0,040 5	$(bb ac)$	0,462 8
	$(\bar{c}\bar{c} \bar{a}\bar{d})$	0,003 3	$(cc ad)$	0,462 8
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{c}\bar{d})$	— 0,006 5	$(ab cd)$	0,462 8
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{a}\bar{c})$	— 0,054 3	$(aa ac)$	0,298 5
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{b}\bar{d})$	— 0,025 1	$(bb bd)$	0,298 5
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{b}\bar{d})$	— 0,006 7	$(aa bd)$	0,186 0
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{a}\bar{c})$	0,010 1	$(ab ac)$	0,125 4
	$(\bar{a}\bar{c} \bar{b}\bar{c})$	0,016 2	$(ac bc)$	0,108 1
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{b}\bar{d})$	0,005 4	$(ab bd)$	0,069 2
	$(\bar{b}\bar{b} \bar{a}\bar{d})$	0,003 2	$(bb ad)$	0,030 3
	$(\bar{a}\bar{a} \bar{a}\bar{d})$	0,013 6	$(aa ad)$	0,017 3
	$(\bar{a}\bar{c} \bar{a}\bar{c})$	— 0,004 4	$(ac ac)$	0,017 3
	$(\bar{a}\bar{c} \bar{b}\bar{d})$	— 0,007 4	$(ac bd)$	0,008 6
	$(\bar{a}\bar{d} \bar{b}\bar{c})$	— 0,003 4	$(ad bc)$	0,008 6
	$(\bar{a}\bar{b} \bar{a}\bar{d})$	— 0,005 4	$(ab ad)$	0,004 3
	$(\bar{a}\bar{d} \bar{a}\bar{d})$	0,000 1	$(ad ad)$	0 0,000
	$(\bar{a}\bar{c} \bar{a}\bar{d})$	— 0,000 5	$(ac ad)$	0,000 0

Note. — Il est intéressant de comparer les résultats de ce tableau à ceux du tableau 4 du travail de Hall [14], où les intégrales du transbutadiène sont calculées à partir des orbitales équivalentes de l'état normal excité. Les orbitales de Hall ont les mêmes propriétés que celles de Löwdin en ce qui concerne les intégrales $(pq | rs)$.

La similitude des coefficients montre qu'il est assez naturel d'identifier les orbitales $\bar{\chi}_p$ et χ'_p . On peut aussi remarquer que les coefficients c_{ip} qui interviennent dans les orbitales φ'_1 et φ'_2 sont très proches de ceux obtenus par Pople [16] avec les orbitales quasi atomiques orthogonales des approximations de Pariser & Parr.

Dans le tableau II sont réunies les valeurs des intégrales atomiques $(\bar{p}\bar{q}|\bar{r}\bar{s})$ calculées à partir des orbitales de Löwdin et celles du calcul non empirique de Parr & Mulliken $(pq|rs)$. Comme l'on pouvait s'y attendre, les intégrales $(\bar{p}\bar{q}|\bar{r}\bar{s})$ comportant un échange sont très petites tandis que les intégrales coulombiennes $(\bar{p}\bar{p}|\bar{q}\bar{q})$ ont des valeurs très proches des $(pp|qq)$. Il semble donc assez naturel dans le calcul des intégrales moléculaires

$$\zeta_{mn}^{ij} = \int \varphi_i(a) \varphi_m(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_j(a) \varphi_n(b) d\tau = \sum_{pqrs} \bar{c}_{ip} \bar{c}_{jq} \bar{c}_{mr} \bar{c}_{ns} (\bar{p}\bar{q}|\bar{r}\bar{s})$$

de ne prendre en considération que les termes comportant des intégrales coulombiennes en écrivant

$$\zeta_{mn}^{ij} \simeq \sum_{pr} \bar{c}_{ip} \bar{c}_{jp} \bar{c}_{mr} \bar{c}_{nr} (\bar{p}\bar{p}|\bar{r}\bar{r})$$

ou encore

$$\zeta_{mn}^{ij} \simeq \sum_{pr} c_{ip} c_{jp} c_{mr} c_{nr} (pp|rr).$$

Cette dernière expression est identique à celle qu'on utilise dans l'approximation avec recouvrement différentiel nul de Pariser & Parr.

Pour les intégrales de résonance entre atomes voisins $\bar{\beta}_{pq}^c$ on trouve à l'aide du développement de Löwdin des valeurs, dont la comparaison (tableau III) à celles des γ_{pq}^c obtenues par la méthode de Parr & Mulliken et à celles des β_{pq}^c choisies empiriquement par Pariser & Parr montre que les résultats sont très peu différents.

TABLEAU III

Liaison	Löwdin	Parr & Mulliken	Pariser & Parr
ab	— 3,197 eV	— 2,88 eV	— 2,92 eV
bc	— 2,374	— 2,11	— 1,68

Les valeurs de $\bar{\beta}_{pq}^c$ deviennent très petites lorsque les atomes p et q ne sont pas liés, $\bar{\beta}_{ac}^c = 0,157$ eV, $\bar{\beta}_{ad}^c = -0,009$ eV, ce qui permet de négliger ces intégrales en accord avec les approximations proposées par Pariser & Parr. Pour cet hydrocarbure à faible symétrie, l'utilisation des approximations de Pariser & Parr revient pratiquement à développer les orbitales moléculaires de la méthode non empirique en combinaisons linéaires d'orbitales orthogonales « quasi atomiques » de Löwdin.

3. *Conclusion.* — Les approximations de Pariser & Parr, qui cherchent à reproduire les résultats de la méthode non empirique, sont justifiées dans le cas des hydrocarbures à grande symétrie où $|hS - Sh| = 0$. Dans le cas des hydrocarbures à faible symétrie, où $|hS - Sh| \simeq 0$, nous venons de voir que ces approximations restent pratiquement valables.

On ne peut rien dire pour les molécules possédant des hétéroatomes. Pour de telles molécules le manque de commutation est certainement aggravé par le fait que les éléments diagonaux ne sont pas tous égaux.

3. Elaboration d'une méthode simplifiée sans itérations. — Comme nous l'avons signalé, dans le cadre de la méthode des produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires le calcul de l'énergie associée au système des électrons π d'une molécule est conduit à l'aide des deux techniques suivantes :

a) on utilise des orbitales moléculaires φ_i non autocohérentes qui sont calculées à partir d'un opérateur hamiltonien effectif monoélectronique h^{eff} , cette lacune étant compensée au moyen d'une interaction de configurations plus ou moins étendue ;

b) on utilise des orbitales moléculaires φ_i^{cac} autocohérentes calculées au moyen d'un procédé itératif à partir de l'opérateur hamiltonien h^{cac} du champ autocohérent.

L'introduction, dans la première de ces deux techniques, des approximations proposées par Pariser & Parr est à l'origine de la méthode qui porte communément leurs noms [5, 6], tandis que l'introduction des mêmes approximations dans la méthode de Roothaan [1] est à l'origine des méthodes du type de celle de Pople [16].

Une autre méthode pourrait être envisagée. Brickstock & Pople [28] ont étudié les énergies de résonance et la répartition des charges des molécules hydrocarbonées des types non saturés, radicaux et ions, en introduisant directement les orbitales moléculaires de la méthode de Hückel dans le formalisme de la méthode de Pople. De plus, on a remarqué [10] que les coefficients c_{ip} des orbitales atomiques et leurs combinaisons (charges et indices de liaison), qui dérivent de l'utilisation des approximations de Pariser & Parr, dans le cadre du champ autocohérent, peuvent ressembler beaucoup à ceux obtenus à partir des approximations classiques. Plus précisément, il est possible d'introduire des paramètres dans les méthodes « naïves » qui redonnent sensiblement les coefficients de Pariser & Parr. Ainsi [29], le choix $\delta_N = 0,2$ et $\eta_{NC} = 1,00$ pour les paramètres de l'azote, dans les expressions

$$(12) \quad \alpha_N = \alpha_C + \delta_N \beta_{CC}, \quad \beta_{CN} = \eta_{NC} \beta_{CC}$$

de la méthode classique, redonne sensiblement les charges que McWeeny & Peacock [29] ont calculées pour la pyridine par la méthode de Pariser & Parr autocohérente (fig. 2).

On peut donc imaginer qu'un choix d'orbitales moléculaires de départ φ_i , très proches des orbitales autocohérentes φ_i^{cac} , puisse donner sensiblement les énergies autocohérentes sans avoir recours au processus itératif. A cet effet, nous nous proposons de montrer que les orbitales moléculaires φ_i calculées par les méthodes empiriques classiques répondent à la propriété

$\varphi_i \simeq \varphi_i^{\text{cac}}$ si les paramètres empiriques introduits dans ces techniques sont déduits de ceux utilisés dans la méthode de Pariser & Parr à partir de relations

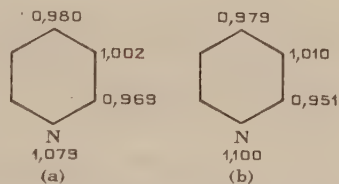


FIG. 2. — a) Charges du calcul classique, b) charges du calcul de McWeeny & Peacock.

formelles (au sujet de ces relations voir, par exemple, [30 à 32])

$$(13) \quad \alpha_{\text{hét.}}^{\text{cac}} = \alpha_{\text{hét.}}, \quad \beta_{\text{hét.}}^{\text{cac}} = \beta_{\text{hét.}}$$

Notre étude se limitera au cas des molécules aromatiques azotées, l'atome d'azote étant soit intracyclique comme dans la pyridine soit extracyclique comme dans l'aniline.

1. Justification théorique. — Les fonctions d'onde seront calculées avec les approximations classiques mais on introduira ces fonctions dans le formalisme de la méthode du champ autocohérent de Pariser & Parr en vue du calcul des énergies.

A) CALCUL DES ÉNERGIES. — a) *Energie de l'état fondamental.* — L'énergie (2) associée au système π à couches complètes d'une molécule dans son état fondamental peut se mettre sous la forme

$$E_{\Phi}^{\text{cac}} = \sum_p \left(2 \sum_i \kappa_{ip}^2 \right) \alpha_p^* + \sum_{\substack{pq \\ p \neq q}} \left(2 \sum_i \kappa_{ip} \kappa_{iq} \right) \beta_{pq}^* + \sum_{\substack{aa' \\ a < a'}} \frac{n_a n_{a'}}{R_{aa'}}$$

avec

$$(14) \quad \alpha_p^* = (\alpha_p^{\text{cac}} + \alpha_p^c)/2, \quad \beta_{pq}^* = (\beta_{pq}^{\text{cac}} + \beta_{pq}^c)/2,$$

les n_a notant les charges effectives des noyaux dépourvus de leurs électrons π , la somme portant sur tous les atomes de la molécule.

L'introduction des approximations de Pariser & Parr dans les expressions (4), (6) et (7) donne

$$\alpha_p^c = W_p^{+n} - \sum_{q \neq p} n_q (pp | qq) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp),$$

$$(15) \quad \alpha_p^{\text{cac}} = W_p^{+n} + \frac{1}{2} q_p (pp | pp) + \sum_{q \neq p} (q_q - n_q) (pp | qq) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp),$$

$$(16) \quad \beta_{pq}^{\text{cac}} = \beta_{pq}^c - \frac{1}{2} p_{pq} (pp | qq);$$

en substituant dans les formules (14) nous obtenons

$$\alpha_p^* = W_p^{+n} - \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} n_p (pp | qq) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} (q_q - n_q) (pp | qq) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp) + \frac{1}{4} q_p (pp | pp),$$

$$\beta_{pq}^* = \beta_{pq}^c - \frac{1}{4} p_{pq} (pp | qq).$$

On en tire ainsi, pour l'énergie de l'état fondamental, l'expression

$$(17) \quad E_{\Phi}^{\text{cac}} = \sum_p q_p \left[W_p^{+n} - \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} n_p (pp | qq) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} (q_q - n_q) (pp | qq) - \sum_{a \neq p} (U_a : pp) + \frac{1}{4} q_p (pp | pp) \right] + \sum_{\substack{pq \\ p \neq q}} p_{pq} \left[\beta_{pq}^c - \frac{1}{4} p_{pq} (pp | qq) \right] + \sum_{\substack{aa' \\ a < a'}} \frac{n_a n_{a'}}{R_{aa'}}$$

où W_p et β_{pq}^c sont déterminés empiriquement et q_p, p_{pq} sont définis par

$$(18) \quad q_p = 2 \sum_i c_{ip}^2, \quad p_{pq} = 2 \sum_i c_{ip} c_{iq}.$$

b) *Premier potentiel d'ionisation π . Energies des orbitales moléculaires autocohérentes.* — Si on admet le théorème de Koopmans [33] l'énergie de la première

ionisation π peut être représentée par l'expression $I_\pi = -\mathcal{C}_i$, où $\mathcal{C}_i$ est l'énergie associée à l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie, soit

$$\mathcal{C}_i^{\text{cac}} = \int \varphi_i h^{\text{cac}} \varphi_i d\tau = \sum_p \kappa_{ip}^2 \alpha_p^{\text{cac}} + \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} \kappa_{ip} \kappa_{iq} \beta_{pq}^{\text{cac}}.$$

L'introduction des approximations de Pariser & Parr donne pour $\mathcal{C}_i^{\text{cac}}$ l'expression

$$(19) \quad \mathcal{C}_i^{\text{cac}} = \sum_p c_{ip}^2 \left[W_p^{+n} - \sum_{a \neq p} (U_a : pp) + \frac{1}{2} q_p (pp | pp) + \right. \\ \left. + \sum_{\substack{q \neq p}} (q_q - n_q) (pp | qq) \right] + \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} c_{ip} c_{iq} \left[\beta_{pq}^c - \frac{1}{2} p_{pq} (pp | qq) \right].$$

c) *Energie d'ionisation de la paire libre de l'azote d'un hétérocycle.* — Soit $\chi_\sigma(a)$ l'orbitale hybride sp^2 associée à la paire libre de l'azote. Si l'on admet que le premier potentiel d'ionisation de la paire I_σ^{cac} est égal à l'énergie associée à l'orbitale χ_σ dans le champ de la molécule, soit $-I_\sigma^{\text{cac}} = \int \chi_\sigma h^{\text{cac}} \chi_\sigma d\tau$, l'introduction des approximations de Pariser & Parr dans le développement de cette intégrale donne

$$-I_\sigma^{\text{cac}} = \int \chi_\sigma(a) h^c(a) \chi_\sigma(a) d\tau + \\ + \int \chi_\sigma(a) \left[(2 J_\sigma(a) - K_\sigma(a)) + \sum_i (2 J_i(a) - K_i(a)) \right] \chi_\sigma(a) d\tau_a = \\ = \int \chi_\sigma(a) \left[T(a) + \left(U_\sigma^{+1}(a) - \int \chi_\sigma(b) \chi_\sigma(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b - \int \chi_N(b) \chi_N(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right) + \right. \\ \left. + \sum_H U_H(a) + \sum_{p \neq N} (U_p(a) - n_p) \int \chi_p(b) \chi_p(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right] \chi_\sigma(a) d\tau_a + \\ + \left[(\sigma\sigma | \sigma\sigma) + q_N (NN | \sigma\sigma) + \sum_{p \neq N} q_p (pp | \sigma\sigma) \right],$$

d'où l'on tire l'expression finale

$$(20) \quad I_\sigma^{\text{cac}} = - \left[W_\sigma^{+1} - \sum_{a \neq N} (U_a : \sigma\sigma) \right] - \sum_p (q_p - n_p) (pp | \sigma\sigma),$$

où W_σ^{+1} note le premier potentiel d'ionisation de la paire libre d'un atome d'azote supposé dans un état équivalent à celui qu'il occupe dans la molécule étudiée.

Si l'on admet que l'expression entre crochets de la relation (20) est constante pour n'importe quel environnement de l'azote dans la molécule on obtient l'expression donnée par Nakajima & Pullman [34].

Si on utilise dans les expressions (17), (19), (20) les orbitales φ_i obtenues à partir des méthodes « naïves », d'une part, et les orbitales du champ autocohérent φ_i^{cac} d'autre part, on peut mettre en évidence les différences suivantes :

$$(21) \quad \Delta E_\Phi = E_\Phi^{\text{cac}} - E_\Phi, \quad \Delta \mathcal{C}_i = \mathcal{C}_i^{\text{cac}} - \mathcal{C}_i, \quad \Delta I_\sigma = I_\sigma^{\text{cac}} - I_\sigma.$$

Ces différences sont de l'ordre de grandeur des quantités Δq_p , Δp_{pq} , Δc_{ip} c_{iq} qui tendent vers zéro lorsque φ_i tend vers φ_i^{cac} .

B) CHOIX DES PARAMÈTRES. — Il serait donc intéressant d'avoir pour les hétéroatomes une relation systématique entre les paramètres de la méthode de Pariser & Parr et ceux de la méthode de Wheland & Pauling telle que, pour un choix donné de $W_{\text{hét.}}$, $\beta_{\text{hét.}}^{\text{cac}}$, $\beta_{\text{hét.}}^{\text{c}}$ l'on puisse déterminer la valeur des paramètres $\delta_{\text{hét.}}$, $\eta_{\text{hét.}}$, ϵ qui fournissent des orbitales moléculaires sensiblement autocohérentes $\varphi_i \simeq \varphi_i^{\text{cac}}$.

On sait que les valeurs relatives des éléments du déterminant séculaire $\alpha_r = \int \chi_r h \chi_r d\tau$, $\beta_{rs} = \int \chi_r h \chi_s d\tau$ conditionnent les valeurs relatives des éléments q_r et p_{rs} de la matrice densité. La comparaison des déterminants séculaires de la méthode de Pariser & Parr et de la méthode de Wheland & Pauling

$$\begin{vmatrix} \alpha_h^{\text{cac}} - \epsilon & \beta_{h2}^{\text{cac}} & \beta_{h3}^{\text{cac}} & \beta_{hn}^{\text{cac}} \\ \beta_{2h}^{\text{cac}} & \alpha_2^{\text{cac}} - \epsilon & \beta_{23}^{\text{cac}} & \beta_{2n}^{\text{cac}} \\ \beta_{3h}^{\text{cac}} & \beta_{32}^{\text{cac}} & \alpha_3^{\text{cac}} - \epsilon & \beta_{3n}^{\text{cac}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{nh}^{\text{cac}} & \beta_{n2}^{\text{cac}} & \beta_{n3}^{\text{cac}} & \alpha_n^{\text{cac}} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

et

$$\begin{vmatrix} \alpha_h - \epsilon & \beta_{hc} & 0 & \beta_{hc} \\ \beta_{ch} & \alpha_c - \epsilon & \beta_{cc} & 0 \\ 0 & \beta_{cc} & \alpha_c - \epsilon & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{ch} & 0 & 0 & \alpha_c - \epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

où l'indice h représente l'hétéroatome, montre a priori qu'aucun choix des paramètres δ_h , η_{hc} ne donnera une matrice de densité rigoureusement égale à celle de Pariser & Parr, puisque le développement de cette dernière méthode conduit à utiliser des valeurs de α_c^{cac} différentes pour chacun des atomes de carbone et des valeurs non nulles pour les β_{rs}^{cac} entre les atomes non liés.

Cependant, compte tenu de la forme des expressions (17), (19) et (20), il n'est pas déraisonnable de penser que l'utilisation, dans la construction du déterminant séculaire de la méthode de Wheland & Pauling, d'éléments satisfaisant aux relations

(22) $\alpha_h^{\text{cac}} = \alpha_{c(n)}^{\text{cac}} + \delta_h \beta_{cc'(n)}^{\text{cac}}$, $\alpha_c = \alpha_{c(n)}^{\text{cac}}$, $\beta_{hc}^{\text{cac}} = \eta_{hc} \beta_{cc'(n)}^{\text{cac}}$, $\beta_{cc'} = \beta_{cc'(n)}^{\text{cac}}$, conduira à des orbitales moléculaires φ_i suffisamment proches des orbitales φ_i^{cac} pour rendre pratiquement négligeables les différences (21). Dans les expressions (22), $\alpha_{c(n)}^{\text{cac}}$ et $\beta_{cc'(n)}^{\text{cac}}$ correspondent respectivement à l'atome de carbone et à la liaison carbone-carbone de la molécule de benzène (1), calculées selon la méthode de Pariser & Parr par les relations

(1) Dans le cas général ce sera l'hydrocarbure parent non perturbé par un hétéroatome ou un substituant.

$$(23) \quad \alpha_{C(n)}^{\text{cac}} = W_C^{+1} + \frac{1}{2} (CC | CC) - \sum_{a \neq C} (U_a : CC), \quad \beta_{CC'(n)}^{\text{cac}} = \beta_{CC'}^c - \frac{1}{3} (CC | C'C'),$$

où C et C' sont des atomes liés. Les intégrales $\alpha_{C(n)}^{\text{cac}}$ et $\beta_{CC'(n)}^{\text{cac}}$ serviront par la suite de valeurs normales dans nos calculs selon la méthode de Wheland & Pauling.

Si dans (22) on remplace α_h^{cac} et β_{hC}^{cac} par leurs développements donnés en (15) et (16) on obtient, en regroupant les termes,

$$(24) \quad \begin{aligned} W_h &= \beta_{CC'(n)}^{\text{cac}} \delta_h + \left[\alpha_{C(n)}^{\text{cac}} - \sum_{q \neq h} Q_q (qq | hh) - \frac{1}{2} q_h (hh | hh) + \sum_{a \neq h} (U_a : hh) \right], \\ \beta_{hC}^c &= \beta_{CC'(n)}^{\text{cac}} \eta_{hC} + \left[\frac{1}{2} p_{hC} (hh | CC) \right]. \end{aligned}$$

Ces expressions établissent des relations formelles entre les paramètres δ_h , η_{hC} et les paramètres W_h , β_{hC}^c et permettent de déduire les uns des autres. Il faut remarquer que les relations (24) sont pratiquement linéaires, car les termes entre crochets varient très peu pour des molécules différentes portant le même hétéroatome. En effet, le terme $\alpha_{C(n)}^{\text{cac}}$ est constant, le terme $-\sum_{q \neq h} Q_q (qq | hh)$ varie très peu avec la taille de la molécule (les charges nettes Q_q des atomes étant très petites et de signes opposés), les termes $\frac{1}{2} q_h (hh | hh)$, $\frac{1}{2} p_{hC} (hh | CC)$ et $\sum_{a \neq h} (U_a : hh)$ sont aussi très peu sensibles à la taille de la molécule.

2. Justification pratique. — A) VÉRIFICATIONS DES RELATIONS DE CORRESPONDANCE. — Les relations (24) ont été vérifiées dans les deux sens, c'est-à-dire que :

a) un calcul par la méthode de Pariser & Parr permet de connaître les orbitales moléculaires φ_i^{cac} ; à partir des expressions (24) on détermine, en utilisant ces orbitales, les deux paramètres δ_h et η_{hC} qui, par application de la méthode de Wheland & Pauling, donnent les orbitales φ_i , ces orbitales sont à comparer aux orbitales φ_i^{cac} ;

b) un calcul dans la méthode de Wheland & Pauling permet de connaître des orbitales moléculaires φ_i . A partir des relations de correspondance (24) on détermine, en utilisant ces orbitales, les deux paramètres W_h et β_{hC}^c qui, par application de la méthode de Pariser & Parr, donnent des orbitales φ_i^{cac} . Ces orbitales sont comparées aux orbitales φ_i . Dans les exemples traités ici, on utilisera différents choix de paramètres de manière à couvrir un champ assez étendu et à bien mettre en évidence le domaine d'applicabilité des relations établies.

B) EXEMPLES : LA PYRIDINE, L'ISOQUINOLÉINE, LA QUINOLÉINE ET L'ACRIDINE. — Dans ces quatre molécules de tailles différentes, l'atome d'azote a un environnement différent. Les orbitales moléculaires φ_i et φ_i^{cac} ont été calculées par les procédés suivants.

1° a) Méthode de Pariser & Parr, dans le cadre du champ autocohérent. Les données utilisées sont [6] :

$$(25) \quad \begin{aligned} W_N &= -14,63 \text{ eV}, & \beta_{CN}^c &= -2,58 \text{ eV}, \\ W_C &= -11,22 \text{ eV}, & \beta_{CC}^c &= -2,39 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Les quatre molécules sont considérées comme planes. La longueur de toutes les liaisons des cycles est prise égale à 1,40 Å et la valeur des angles égale à 120°.

Les intégrales atomiques mono- et bicentriques ont été calculées [35] suivant le procédé proposé par Pariser & Parr [6]. Les intégrales de pénétration sont systématiquement négligées.

Les orbitales moléculaires φ_i^{cac} ainsi calculées ont permis d'obtenir, à l'aide des relations (24), les valeurs des paramètres δ_N et η_{CN} qui correspondent aux paramètres $W_N = -14,63$ eV et $\beta_{CN} = -2,58$ eV :

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{lll} \text{pyridine,} & \delta_N = 0,61, & \eta_{CN} = 1,04; \\ \text{isoquinoléine,} & \delta_N = 0,60, & \eta_{CN} = 0,98; \\ \text{quinoléine,} & \delta_N = 0,60, & \eta_{CN} = 1,10; \\ \text{acridine,} & \delta_N = 0,58, & \eta_{CN} = 1,00. \end{array} \right.$$

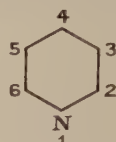


FIG. 3.

Ces valeurs sont pratiquement constantes ; ce fait justifie les hypothèses que nous avons faites sur la quasi-linéarité des expressions (24).

b) Méthode de Wheland & Pauling. Les paramètres utilisés sont ceux déduits précédemment (26), mais nous utilisons la même valeur pour toutes les molécules, soit $\delta_N = 0,60$, $\eta_{CN} = 1,00$.

2° a) Méthode de Wheland & Pauling. On a fait deux choix de paramètres, soit :

choix a, $\delta_N = 0,20$, $\eta_{CN} = 1,00$; choix b, $\delta_N = 1,00$, $\eta_{CN} = 1,00$.

Les valeurs pour δ_N ont été choisies [10, 29, 36] parmi celles préconisées par différents auteurs (2), de même pour le paramètre η_{CN} [42 à 44].

Les orbitales moléculaires φ_i ainsi calculées ont permis d'obtenir à l'aide des relations de correspondance (24), les valeurs des paramètres W_N et β_{CN}^c qui correspondent aux deux choix antérieurs :

		Choix a		Choix b	
		W_N	β_{CN}^c	W_N	β_{CN}^c
(27)	Pyridine	-12,98 eV	-2,30 eV	-16,58 eV	-2,47 eV
	Isoquinoléine	-13,00	-2,08	-16,66	-2,27
			-2,54		-2,70
	Quinoléine	-13,01	-2,72	-16,74	-2,89
			-2,08		-2,32
		-13,09	-2,53	-17,10	-2,79

ces valeurs sont à nouveau du même ordre de grandeur.

b) Méthode de Pariser & Parr. Les paramètres utilisés sont ceux déduits en (27), mais nous utilisons la même valeur pour toutes les molécules, soit :

(28) choix a, $W_N = -12,98$ eV, $\beta_{CN}^c = -2,58$ eV ;

choix b, $W_N = -16,58$ eV, $\beta_{CN}^c = -2,58$ eV.

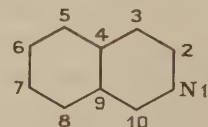


FIG. 4.

Les tableaux IV à VII groupent les charges et indices de liaison ainsi obtenus. Il en ressort que, dans les cas considérés, les différences entre les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez petites ; en outre, les différences sont d'autant

(2) Pour un résumé bibliographique des différentes valeurs assignées aux paramètres de l'azote dans la littérature, voir [37 à 41].

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

TABLEAU IV. — *Pyridine* (fig. 3)

Choix	a			b			c		
Paramètres	Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr	
	$\delta_N = 0,2$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 12,98$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 0,6$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 14,63$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 1,0$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 16,58$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $
q_1	1,079	1,100	0,021	1,232	1,281	0,049	1,370	1,465	0,095
q_2	0,969	0,945	0,024	0,908	0,846	0,062	0,855	0,746	0,109
q_3	1,002	1,017	0,015	1,005	1,048	0,043	1,008	1,078	0,070
q_4	0,980	0,976	0,004	0,940	0,931	0,009	0,904	0,887	0,017
p_{12}	0,665	0,667	0,002	0,648	0,643	0,005	0,619	0,593	0,026
p_{23}	0,667	0,660	0,007	0,671	0,663	0,008	0,677	0,667	0,010
p_{34}	0,666	0,670	0,004	0,664	0,667	0,003	0,660	0,663	0,003

TABLEAU V. — *Isoquinoléine* (fig. 4)

Choix	a			b			c		
Paramètres	Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr	
	$\delta_N = 0,2$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 12,98$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 0,6$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 14,63$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 1,0$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = 16,58$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $
q_1	1,081	1,101	0,020	1,236	1,282	0,046	1,375	1,467	0,092
q_2	0,978	0,954	0,024	0,937	0,870	0,067	0,901	0,786	0,115
q_3	1,004	1,019	0,015	1,010	1,054	0,044	1,016	1,088	0,072
q_4	0,990	0,984	0,006	0,972	0,955	0,017	0,955	0,927	0,028
q_5	1,001	1,004	0,003	1,004	1,011	0,007	1,006	1,018	0,012
q_6	0,994	0,993	0,001	0,981	0,979	0,002	0,969	0,965	0,004
q_7	1,000	1,004	0,004	1,000	1,010	0,010	1,000	1,017	0,017
q_8	0,994	0,995	0,001	0,981	0,987	0,006	0,969	0,978	0,009
q_9	1,002	1,013	0,011	1,004	1,037	0,033	1,007	1,060	0,053
q_{10}	0,958	0,934	0,024	0,876	0,815	0,061	0,803	0,696	0,107
p_{12}	0,601	0,585	0,016	0,585	0,565	0,020	0,557	0,523	0,034
p_{110}	0,722	0,744	0,022	0,704	0,716	0,012	0,671	0,658	0,013
p_{23}	0,725	0,741	0,016	0,729	0,743	0,014	0,737	0,745	0,008
p_{34}	0,554	0,536	0,018	0,552	0,535	0,017	0,548	0,533	0,015
p_{45}	0,555	0,531	0,024	0,556	0,531	0,025	0,559	0,532	0,027
p_{49}	0,518	0,556	0,038	0,517	0,554	0,037	0,514	0,547	0,033
p_{56}	0,724	0,749	0,025	0,723	0,749	0,026	0,722	0,748	0,026
p_{57}	0,603	0,580	0,023	0,603	0,579	0,024	0,603	0,578	0,025
p_{78}	0,725	0,748	0,023	0,725	0,749	0,024	0,724	0,749	0,025
p_{89}	0,555	0,533	0,022	0,554	0,531	0,023	0,552	0,529	0,023
p_{910}	0,555	0,527	0,028	0,559	0,531	0,028	0,565	0,540	0,025

TABLEAU VI. — Quinoléine (fig. 5)

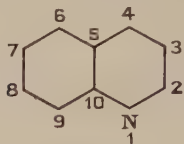


FIG. 5.

Choix	a			b			c		
	Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr	
	$\delta_N = 0,2$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -12,98$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 0,6$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -14,63$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 1,0$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -16,58$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $
q_1	1,088	1,105	0,017	1,257	1,291	0,034	1,404	1,481	0,077
q_2	0,958	0,934	0,024	0,877	0,816	0,061	0,808	0,698	0,110
q_3	1,004	1,018	0,014	1,010	1,050	0,040	1,015	1,082	0,067
q_4	0,972	0,971	0,001	0,919	0,918	0,001	0,872	0,865	0,007
q_5	1,001	1,011	0,010	1,002	1,032	0,030	1,003	1,052	0,049
q_6	0,995	0,999	0,004	0,986	0,998	0,012	0,978	0,996	0,018
q_7	1,001	1,004	0,003	1,004	1,012	0,008	1,006	1,020	0,014
q_8	0,994	0,995	0,001	0,981	0,987	0,006	0,970	0,978	0,008
q_9	1,005	1,000	0,005	1,015	1,000	0,015	1,023	0,999	0,024
q_{10}	0,982	0,963	0,019	0,949	0,896	0,053	0,921	0,830	0,091
p_{12}	0,722	0,746	0,024	0,699	0,717	0,018	0,660	0,655	0,005
p_{110}	0,553	0,538	0,015	0,536	0,519	0,017	0,507	0,479	0,028
p_{23}	0,604	0,572	0,032	0,610	0,577	0,033	0,621	0,588	0,033
p_{34}	0,724	0,752	0,028	0,720	0,748	0,028	0,712	0,738	0,026
p_{45}	0,555	0,535	0,020	0,553	0,534	0,019	0,550	0,534	0,016
p_{56}	0,555	0,531	0,024	0,555	0,530	0,025	0,555	0,530	0,025
p_{510}	0,519	0,551	0,032	0,520	0,551	0,031	0,524	0,551	0,027
p_{67}	0,725	0,749	0,024	0,724	0,750	0,026	0,722	0,749	0,027
p_{78}	0,603	0,579	0,024	0,605	0,578	0,027	0,607	0,579	0,028
p_{89}	0,724	0,750	0,026	0,722	0,750	0,028	0,717	0,747	0,030
p_{910}	0,555	0,526	0,029	0,561	0,528	0,033	0,570	0,535	0,035

plus marquées que les valeurs des paramètres sont plus grandes.

L'importance de la différence pour les grandes valeurs des paramètres peut être expliquée en remarquant que dans la méthode de Wheland & Pauling on prend pour toutes les intégrales α_c les valeurs normales correspondant à la molécule de benzène, calculée selon Pariser & Parr, soit

$$(29) \quad \alpha_c^{\text{cac}} = W_c + \frac{1}{2} (CC|CC) - \sum_{a \neq c} (U_a : CC),$$

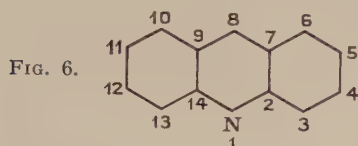
alors que les mêmes éléments diagonaux de la matrice résultant de l'application de la méthode de Pariser & Parr sont données, selon (15), par la relation

$$(30) \quad \alpha_c^{\text{cac}} = W_c + \frac{1}{2} q_c (CC|CC) + \sum_{r \neq c} (q_r - 1) (rr|CC) - \sum_{a \neq c} (U_a : CC).$$

Si l'on se rappelle que la perturbation des charges unitaires q_c du benzène sera d'autant plus grande que les paramètres attribués à l'atome d'azote seront grands, de l'examen des deux formules (29) et (30) on peut voir que les différences entre les α_c ainsi calculés seront d'autant plus grandes que les paramètres de l'azote seront grands.

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

TABLEAU VII. — *Acridine* (fig. 6)



Choix	a			b			c		
	Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr		Wheland & Pauling	Pariser & Parr	
	$\delta_N = 0,2$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -12,98$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 0,6$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -14,63$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $	$\delta_N = 1,0$ $\eta_{CN} = 1,0$	$W_N = -16,58$ $\beta_{CN}^c = 2,58$	$ \Delta $
q_1	1,105	1,112	0,007	1,300	1,309	0,009	1,462	1,507	0,045
q_2	0,975	0,953	0,022	0,930	0,870	0,060	0,895	0,789	0,106
q_3	1,009	1,001	0,008	1,024	1,002	0,022	1,034	1,002	0,032
q_4	0,989	0,993	0,004	0,969	0,981	0,012	0,953	0,968	0,015
q_5	1,003	1,005	0,002	1,008	1,013	0,005	1,011	1,021	0,010
q_6	0,992	0,999	0,007	0,977	0,996	0,019	0,964	0,993	0,029
q_7	1,002	1,013	0,011	1,005	1,035	0,030	1,007	1,056	0,049
q_8	0,957	0,963	0,006	0,877	0,898	0,021	0,811	0,833	0,022
p_{12}	0,603	0,617	0,014	0,577	0,591	0,014	0,534	0,536	0,002
p_{23}	0,537	0,488	0,049	0,546	0,494	0,052	0,561	0,505	0,056
p_{27}	0,485	0,506	0,021	0,490	0,507	0,017	0,496	0,510	0,014
p_{34}	0,737	0,775	0,038	0,732	0,772	0,040	0,723	0,767	0,044
p_{45}	0,586	0,549	0,037	0,589	0,550	0,039	0,595	0,553	0,042
p_{56}	0,737	0,773	0,036	0,735	0,772	0,037	0,732	0,769	0,037
p_{67}	0,536	0,496	0,040	0,537	0,496	0,041	0,538	0,498	0,040
p_{78}	0,606	0,615	0,009	0,601	0,613	0,012	0,595	0,608	0,013

TABLEAU VIII. — *Pyridine*

Grandeur	Choix	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
E_Φ	a	— 174,78 eV	— 174,79 eV	0,01
	b	— 176,72	— 176,74	0,02
	c	— 179,34	— 179,44	0,10
$-I\pi = \mathcal{C}_i$	a	— 11,57	— 11,56	0,01
	b	— 11,55	— 11,54	0,01
	c	— 11,53	— 11,53	0,00
$I_\sigma^{(3)}$	a	9,31	9,26	0,05
	b	8,50	8,41	0,09
	c	7,77	7,57	0,20

(3) Le terme entre crochets de l'expression (20) a été déterminé empiriquement de façon à obtenir la valeur expérimentale [45] pour le choix a de la méthode de Pariser & Parr cac de la pyridine. On admet, en outre, l'égalité $(rr | \sigma\sigma) = (rr | NN)$ [34].

TABLEAU IX. — *Isoquinoléine*

Grandeur	Choix	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
E_{Φ}	a	— 371,21 eV	— 371,25 eV	0,04
	b	— 373,15	— 373,20	0,05
	c	— 375,77	— 375,90	0,13
$-I\pi = \zeta_1$	a	— 10,36	— 10,40	0,04
	b	— 10,44	— 10,45	0,01
	c	— 10,51	— 10,49	0,02
$I_{\sigma}^{(3)}$	a	9,28	9,25	0,03
	b	8,42	8,39	0,03
	c	7,65	7,55	0,10

TABLEAU X. — *Quinoléine*

Grandeur	Choix	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
E_{Φ}	a	— 371,27 eV	— 371,30 eV	0,03
	b	— 373,22	— 373,27	0,05
	c	— 375,86	— 375,99	0,13
$-I\pi = \zeta_1$	a	— 10,48	— 10,53	0,05
	b	— 10,69	— 10,73	0,04
	c	— 10,90	— 10,91	0,01
$I_{\sigma}^{(3)}$	a	9,22	9,21	0,01
	b	8,25	8,24	0,01
	c	7,40	7,37	0,03

TABLEAU XI. — *Acridine*

Grandeur	Choix	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
E_{Φ}	a	— 604,39 eV	— 604,46 eV	0,07
	b	— 606,34	— 606,45	0,11
	c	— 609,00	— 609,22	0,22
$-I\pi = \zeta_1$	a	— 9,72	— 9,81	0,09
	b	— 9,97	— 10,11	0,14
	c	— 10,26	— 10,43	0,17
$I_{\sigma}^{(3)}$	a	9,04	9,13	0,09
	b	7,76	8,09	0,33
	c	6,68	7,03	0,35

Les diverses énergies et les différences définies par les expressions (21), calculées à l'aide des paramètres précédents, sont groupées dans les tableaux VIII à XI. Ces valeurs montrent que l'introduction des orbitales φ_1 et φ_1^{cac} dans le formalisme de Pariser & Parr conduit à des résultats pratiquement identiques. L'erreur

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

 TABLEAU XII. — Valeurs du moment dipolaire moléculaire π électronique, en debyes

Molécule	Choix	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
Pyridine	a	0,45	0,35	0,10
	b	1,31	0,99	0,32
	c	2,10	1,65	0,45
Isoquinoléine	a	0,57	0,41	0,16
	b	1,66	1,15	0,51
	c	2,66	1,92	0,74
Quinoléine	a	0,61	0,44	0,17
	b	1,77	1,24	0,53
	c	2,79	2,05	0,74
Acridine	a	0,94	0,55	0,39
	b	2,71	1,52	1,19
	c	4,17	2,49	1,68

est égale à 0 pour l'énergie totale, varie entre 0 et 1,7 % pour l'énergie $\mathcal{E}_i$ des orbitales moléculaires, entre 0,1 et 4,7 % pour le potentiel I_σ . Ces écarts sont d'autant plus grands que le rôle des charges q_r et des indices de liaison p_{rs} est plus important dans l'expression analytique de chaque grandeur. On doit donc s'attendre à ce que les différences entre les résultats des deux méthodes deviennent importantes dans le cas des grandeurs où la répartition des charges joue un rôle prépondérant, par exemple le moment dipolaire des électrons π . En méthode l.c.a.o. sans recouvrement, cette grandeur est donnée par la relation

$$(31) \quad \vec{\mu}_\pi = e \sum_r \vec{R}_r (n_r - q_r),$$

où $\vec{R}_r$ est le rayon vecteur de l'atome r ; la sommation est étendue à tous les atomes porteurs d'électrons π . Le tableau XII réunit les résultats obtenus pour les différents choix de paramètres indiqués. On voit que, effectivement, la différence entre les deux méthodes est importante. Les variations d'une méthode à l'autre sont très sensibles aux dimensions de la molécule, car le facteur R_r qui figure dans la formule (31) devient plus grand.

C) DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES. EXEMPLE DE L'ANILINE. — Les relations de correspondance (24) entre les paramètres étant ainsi vérifiées, il reste à donner les moyens pratiques pour déterminer à priori des valeurs de δ_h et η_{hc} qui donnent des orbitales φ_i sensiblement égales aux orbitales φ_i^{cac} qu'on obtiendrait à partir des paramètres W_h et β_{hc}^c donnés. Considérons la molécule d'aniline où l'atome d'azote est extracyclique et contribue à la liaison délocalisée par deux électrons π . Nous voulons connaître des orbitales moléculaires φ_i qui soient très proches des orbitales moléculaires φ_i^{cac} obtenues avec les paramètres suivants :

$$(32) \quad \begin{aligned} W_N &= -28,16 \text{ eV}, & \beta_{CN}^c &= -2,58 \text{ eV}, \\ W_C &= -11,28 \text{ eV} [26], & \beta_{CC}^c &= -2,39 \text{ eV}, \end{aligned}$$

où W_N est de l'ordre de grandeur du deuxième potentiel d'ionisation de l'azote dans son état de valence [46]. Pour tenir compte du fait que les expressions (24) ne sont qu'approximativement linéaires, nous commencerons par calculer, en

suisant la méthode de Wheland & Pauling, les orbitales moléculaires correspondant aux jeux arbitraires de paramètres suivants [41, 47, 48] :

choix a, $\delta_N = 1,00$, $\eta_{CN} = 0,80$; choix b, $\delta_N = 2,00$, $\eta_{CN} = 0,80$.

L'introduction de ces orbitales et des valeurs (32) de W_r et de β_{rs}^c dans les expressions (24) conduit aux deux groupes de résultats suivants :

pour le choix a, $\delta_N = 1,42$, $\eta_{CN} = 0,91$; pour le choix b, $\delta_N = 1,36$, $\eta_{CN} = 0,79$. Si les relations (24) étaient totalement linéaires, ces résultats devraient être égaux ; en fait ils ne sont pas très différents. Cette remarque nous permet d'utiliser comme paramètres correspondants la moyenne des deux, soit

$$(33) \quad \delta_N = 1,39 \text{ eV}, \quad \eta_{CN} = 0,85.$$

Dans le tableau XIII sont comparés les résultats de la méthode de Pariser & Parr simplifiée, calculés avec des orbitales ϕ_i déduites des paramètres (33), aux résultats de la méthode de Pariser & Parr cac calculés à partir des paramètres (32). La molécule est considérée plane, la longueur de toutes les liaisons égale à 1,39 Å, les angles égaux à 120°. Les intégrales de pénétration ont été négligées [46]. Les intégrales (pp | qq) ont été calculées suivant le procédé de Pariser & Parr, avec les valeurs $Z_N = 3,90 \text{ eV}$ et $Z_C = 3,08 \text{ eV}$ [46]. Les résultats obtenus sont en très bon accord.

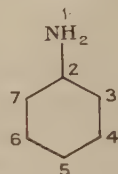


FIG. 7.

TABLEAU XIII. — Aniline (fig. 7)

	Méthode de Pariser & Parr simplifiée	Méthode de Pariser & Parr cac	$ \Delta $
q_1	1,897	1,865	0,032
q_2	0,948	0,961	0,013
q_3	1,058	1,091	0,033
q_4	0,997	0,972	0,025
q_5	1,044	1,049	0,005
p_{12}	0,325	0,373	0,048
p_{23}	0,630	0,618	0,012
p_{34}	0,674	0,673	0,001
p_{45}	0,662	0,662	0,000
E_Φ	— 275,00 eV	— 275,03	0,03
$-I\pi = \mathcal{C}_1$	— 10,41 eV	— 10,36	0,05
$\rightarrow$ μ	1,59 debye	1,58	0,01

3. Discussion et conclusion. — A) Les hypothèses et les calculs précédents montrent que la résolution de deux déterminants séculaires de la méthode classique suffit à déterminer des valeurs particulières de paramètres utilisables pour toute une famille de molécules et qui sont susceptibles de conduire à des orbitales moléculaires ϕ_i lesquelles, utilisées à la place des ϕ_i^{cac} , dans la systématique de la méthode de Pariser & Parr cac, donneront les énergies « autocohérentes ».

Pour le calcul des moments dipolaires et, en général, des grandeurs où la répartition des charges joue un rôle essentiel, il serait convenable d'introduire dans les éléments matriciels αc et $\beta c c'$ de la méthode classique la perturbation due

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

aux interactions électrostatiques entre électrons éloignés. Ces perturbations, δ_C et $\eta_{CC'}$, peuvent se formuler à l'aide des expressions suivantes :

$$(34) \quad \alpha_C^0 = \alpha_{C(n)}^{cac} + \delta_C \beta_{CC'(n)}^{cac}, \quad \beta_{CC'}^0 = \eta_{CC'} \beta_{CC'(n)}^{cac}.$$

Dans ces expressions, les α_C^0 et $\beta_{CC'}^0$ sont ceux obtenus par l'utilisation de la méthode de Pariser & Parr sans itérations. Ainsi, pour le choix c de la molécule d'acridine (tableaux VII, XI et XII) pour laquelle nous avons trouvé l'écart le plus grand pour la valeur du moment dipolaire, on obtient, à l'aide des expressions (34), les valeurs suivantes :

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \delta_N = 0,89, & \eta_{N2} = 0,96, \\ \delta_2 = -0,25, & \eta_{23} = 0,92, \\ \delta_3 = -0,08, & \eta_{27} = 0,87, \\ \delta_4 = -0,02, & \eta_{34} = 1,04, \\ \delta_5 = 0,07, & \eta_{45} = 0,95, \\ \delta_6 = 0,09, & \eta_{56} = 1,05, \\ \delta_7 = 0,08, & \eta_{67} = 0,90, \\ \delta_8 = 0,03, & \eta_{78} = 0,95. \end{array} \right.$$

L'introduction de ces paramètres équivaut exactement à utiliser, à la place des orbitales φ_i^{cac} , les orbitales moléculaires qui résultent de la première itération de la méthode de Pariser & Parr cac et conduit aux résultats du tableau XIV. Ces résultats sont maintenant satisfaisants, même pour le moment dipolaire, où l'écart n'est plus que de 4,8 %.

TABLEAU XIV. — *Acridine* (fig. 6)

	Méthode de Pariser & Parr simplifiée 1 ^{re} itération (4)	Méthode de Pariser & Parr cac (5)	$ \Delta $
q_1	1,473	1,507	0,034
q_2	0,828	0,789	0,039
q_3	1,003	1,002	0,001
q_4	0,965	0,968	0,003
q_5	0,993	0,993	0,000
q_7	1,033	1,056	0,023
q_8	0,843	0,833	0,010
p_{12}	0,540	0,536	0,004
p_{23}	0,533	0,505	0,028
p_{27}	0,497	0,510	0,013
p_{34}	0,744	0,767	0,023
p_{45}	0,579	0,553	0,026
p_{56}	0,748	0,769	0,021
p_{67}	0,521	0,498	0,023
p_{78}	0,604	0,608	0,004
E_Φ	— 609,18 eV	— 609,22	0,04
$-I\pi = \mathcal{E}_1$	— 10,38 eV	— 10,43	0,05
I_σ	7,09 eV	7,03	0,06
$\vec{\mu}$	2,61 debyes	2,49	0,12

(4) Paramètres (35).

(5) Paramètres (28).

L'utilisation des orbitales φ_i dans le formalisme de Pariser & Parr autocohérent pour le calcul des énergies est justifiée si l'on tient compte de l'existence de la relation (24). Dans des cas moins favorables, comme ceux du calcul des moments dipolaires $\vec{\mu}$, il suffira d'utiliser les orbitales moléculaires φ_i^1 résultant de la première itération.

B) La méthode de Pariser & Parr a, sur celle de Wheland & Pauling, l'avantage de tenir compte explicitement de l'effet des interactions électrostatiques entre les électrons éloignés. Il serait intéressant de connaître quantitativement la modification que ces interactions électrostatiques apportent aux éléments matriciels de la méthode de Wheland & Pauling. Ceci peut être fait à l'aide des expressions

$$\alpha_r^{\text{cac}} = \alpha_{C(n)}^{\text{cac}} + \delta_r \beta_{CC'(n)}^{\text{cac}}, \quad \beta_{rs}^{\text{cac}} = \eta_{rs} \beta_{CC'(n)}^{\text{cac}}.$$

A titre d'exemple, le tableau XV montre les résultats obtenus pour l'acridine par l'utilisation des trois méthodes suivantes :

TABLEAU XV. — *Acridine* (fig. 6)

	Méthode 1 Pariser & Parr cac	Méthode 2 Wheland & Pauling perturbée	Méthode 3 Wheland & Pauling normale
q_1	1,507	1,493	1,462
q_2	0,789	0,771	0,895
q_3	1,002	1,021	1,034
q_4	0,968	0,961	0,953
q_5	1,021	1,028	1,011
q_6	0,993	0,987	0,964
q_7	1,056	1,073	1,007
q_8	0,833	0,826	0,811
p_{12}	0,536	0,547	0,534
p_{23}	0,505	0,490	0,561
p_{27}	0,510	0,509	0,496
p_{34}	0,767	0,790	0,723
p_{45}	0,553	0,514	0,595
p_{56}	0,769	0,793	0,732
p_{67}	0,498	0,482	0,538
p_{78}	0,608	0,617	0,595
$\vec{\mu}$	2,49 debyes	2,45	4,17

a) méthode de Pariser & Parr cac, avec les paramètres

$$(36) \quad \begin{aligned} W_N &= -16,58 \text{ eV}, \\ \beta_{CN}^c &= -2,58 \text{ eV}, \\ W_C &= -11,22 \text{ eV}, \\ \beta_{CC}^c &= -2,39 \text{ eV}; \end{aligned}$$

b) méthode de Wheland & Pauling avec les paramètres perturbés suivants :

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta_N &= 1,02, & \eta_{N2} &= 0,96, \\ \delta_2 &= -0,25, & \eta_{23} &= 0,88, \\ \delta_3 &= -0,03, & \eta_{27} &= 0,88, \\ \delta_4 &= 0,01, & \eta_{34} &= 1,08, \\ \delta_5 &= 0,06, & \eta_{45} &= 0,91, \\ \delta_6 &= 0,06, & \eta_{56} &= 1,08, \\ \delta_7 &= 0,11, & \eta_{67} &= 0,87, \\ \delta_8 &= 0,00, & \eta_{78} &= 0,96; \end{aligned} \right.$$

c) méthode de Wheland & Pauling avec les paramètres conventionnels :

$$\delta_N = 1,00, \quad \delta_C = 0,00, \quad \eta_{rr'} = 1,00.$$

Les résultats des deux premières méthodes sont pratiquement les mêmes, les légères différences étant dues au fait d'avoir pris comme égales à 0 les intégrales β_{rs} entre des atomes non liés dans la méthode de Wheland & Pauling perturbée.

On peut faire différentes remarques à propos des résultats ainsi obtenus.

a) Les approximations sur les intégrales β_{rs} entre atomes non liés sont justifiées puisqu'elles n'introduisent pratiquement pas de modifications sur les résultats, même pour les charges et les indices de liaison.

b) Les valeurs (37) montrent que les perturbations introduites par la méthode de Pariser & Parr sont en général très faibles, sauf pour les $\alpha_{C'}$ des atomes de carbone C' voisins de l'hétéroatome où $\delta_{C'}$ atteint $-0,25$ unité $\beta_{CC'(n)}^{\text{cac}}$. Ce fait est

général et se traduit, dans la méthode de Pariser & Parr, par une valeur absolue sensiblement plus petite pour l'intégrale $\alpha_{C'}^{cac}$ comme le montre le tableau XVI.

TABLEAU XVI

	α_1^{cac}	α_2^{cac}	α_3^{cac}	α_4^{cac}	α_5^{cac}	α_6^{cac}
Benzène	— 5,96 eV	— 5,96 eV	— 5,96 eV	— 5,96 eV	— 5,96 eV	— 5,96 eV
Pyridine	— 11,14	— 4,81	— 6,47	— 5,89	— 6,47	— 4,81
Isoquinoléine	— 11,13	— 4,73	— 6,23	— 5,89	— 5,89	— 4,82
Quinoléine	— 11,04	— 4,74	— 6,62	— 5,93	— 6,31	— 4,86
Acridine	— 10,86	— 4,73	— 6,46	— 5,93	— 6,46	— 4,73

Ces valeurs ont été calculées par la méthode de Pariser & Parr cac avec les paramètres (25) et correspondent aux atomes du cycle porteur de l'azote, numéroté selon la figure 3. La grande perturbation apportée aux valeurs de $\alpha_{C'}$ des atomes voisins de l'hétéroatome est principalement due à la valeur très petite du coefficient $q_{C'}$ du terme $\frac{1}{2} q_{C'} (CC | CC)$ de l'expression (30), la charge des atomes voisins de l'hétéroatome étant celle qui diminue le plus du fait de l'électronégativité de l'azote ⁽⁶⁾.

c) Il est bien connu que plusieurs auteurs préconisent [4, 42, 52] l'utilisation de paramètres inductifs auxiliaires, dans le calcul des intégrales $\alpha_{C'}$, afin de tenir compte de la polarisation de la liaison σ carbone-hétéroatome. Selon Dewar [42], dans le cas d'un azote où le paramètre d'électronégativité vaut $\delta_N = 1,00$ il serait raisonnable de prendre pour l'intégrale $\alpha_{C'}$ la valeur

$$(38) \quad \alpha_{C'} = \alpha_{C(n)} + 0,333 \beta_{CC'(n)}.$$

Si l'on veut cependant introduire en technique de Hückel l'effet inductif de l'azote et l'interaction électrostatique entre électrons éloignés, on aura pour l'acridine, compte tenu de (37) et (38),

$$\alpha_2 = \alpha_{C(n)}^{cac} + (0,33 - 0,25) \beta_{CC'(n)}^{cac} = \alpha_{C(n)}^{cac} + 0,08 \beta_{CC'(n)}^{cac}.$$

Par compensation de ces deux effets la valeur de α_2 devient du même ordre que celle des autres α_C dans (37). On se trouve pratiquement, à nouveau, dans le cas où tous les α_C sont égaux à $\alpha_{C(n)}^{cac}$. Ainsi la méthode classique équivaldrait à tenir compte implicitement des deux effets précités. L'effet inductif n'est pas considéré dans la méthode de Pariser & Parr cac [53] où les liaisons σ ont été traitées dans le cœur de la molécule comme des liaisons rigides non polarisables. Pour introduire en méthode de Pariser & Parr un effet inductif du même type que celui introduit par la formule (38) il faudrait, pour l'acridine, prendre pour les atomes de carbone C' voisins de l'azote un paramètre

$$W_{C'} = -11,22 + 0,333 \beta_{CC'(n)}^{cac} = -12,82 \text{ eV}.$$

Ces considérations seraient en accord avec une suggestion de Brown [54] de ne pas inclure dans les calculs du type Hückel des paramètres inductifs auxiliaires.

⁽⁶⁾ Il est intéressant de noter que, dans la méthode de l'électronégativité variable de Brown & Heffernan [49 à 51], la variation de la valeur des $\delta_{C'}$ est de signe opposé. Elle est attribuée [32] à la différence entre les intégrales de pénétration ($U_N : 22$) et ($U_3 : 22$) qui sont négligées dans nos calculs.

Le problème est néanmoins assez complexe comme le laissent entendre les récentes remarques de Brown & *al.* [32].

d) La cause principale de la différence entre les résultats des matrices densité obtenues par les méthodes 1 et 3 (tableau XV) est, par conséquent, due à la perturbation de l'intégrale des atomes de carbone voisins de l'hétéroatome $\alpha_{C'}$ [valeurs 37)]. Il suffirait donc d'introduire cette perturbation sur les $\alpha_{C'}$ sous forme de paramètre auxiliaire pour avoir en méthode de Pariser & Parr simplifiée des résultats sensiblement égaux à ceux de la méthode cac, même pour des grandeurs dépendant principalement des valeurs des charges. Cette perturbation est, au signe près, la même que celle trouvée par Brown & *al.* [32] dans leur méthode et curieusement du même ordre de grandeur, en valeur absolue, que celle que l'on préconise pour l'effet inductif.

TABLEAU XVII. — *Acridine*

	Méthode 1 Wheland & Pauling $\delta_N = 1,00$ $\eta_{CN} = 1,00$	Méthode 2 Pariser & Parr simplifiée avec φ_1 de méthode 1	Méthode 3 Pariser & Parr cac $W_N = -16,58$ eV $\beta_{CN}^c = -2,58$ eV
$\dot{C}_7 =$	— 8,89 eV	— 10,26 eV	— 10,43 eV
$\dot{C}_6 =$	— 10,77	— 11,22	— 11,21
$\dot{C}_5 =$	— 10,77	— 11,56	— 11,68
$\dot{C}_4 =$	— 12,76	— 13,02	— 13,03
$\dot{C}_3 =$	— 14,07	— 14,07	— 14,14
$\dot{C}_2 =$	— 15,59	— 14,66	— 14,74
$\dot{C}_1 =$	— 18,34	— 16,29	— 16,52
$E_\Phi = \sum_i (\dot{C}_i + \dot{C}_i^c) =$		— 609,00	— 609,22
$E_\Phi = \sum_i 2 \dot{C}_i =$	— 182,36	— 182,16	— 183,56
$I_\pi =$	8,89	10,26	10,43
$I_\sigma =$		6,68	7,03

$$\alpha_{C(n)}^{cac} = -5,955 \text{ eV}; \beta_{CC'(n)}^{cac} = -4,815 \text{ eV}.$$

Le tableau XVII résume les énergies obtenues pour l'acridine, à partir de la méthode de Wheland & Pauling et des méthodes de Pariser & Parr cac et simplifiée, avec des paramètres liés par les relations (24). Il ressort de ce tableau que, tout en étant du même ordre de grandeur, les énergies des orbitales moléculaires occupées couvrent un champ de valeurs plus large pour la méthode classique que pour les méthodes de Pariser & Parr; cela se traduit par une différence de 1,5 eV pour l'orbitale occupée de plus haute énergie. La différence entre les valeurs des énergies totales de l'état fondamental provient du fait qu'en méthode de Pariser & Parr ces énergies sont calculées à l'aide de l'expression

$$E_\Phi = \sum_i (\dot{C}_i + \dot{C}_i^c) = \sum_i 2 \dot{C}_i + \sum_{i,j} (2 J_{ij} - K_{ij}),$$

tandis que dans la méthode de Wheland & Pauling on utilise l'expression

$$(39) \quad E_\Phi = \sum_i 2 \dot{C}_i = \sum_i 2 \dot{C}_i^c + 2 \sum_{i,j} (2 J_{ij} - K_{ij}).$$

Cette dernière expression contient deux fois les termes d'interaction électronique.

En fait, la valeur $2 \sum_i C_i$ est égale à $-183,56$ eV en méthode de Pariser & Parr cac et à $-182,36$ eV en méthode de Wheland & Pauling. On peut conclure que, à part le fait de calculer « incorrectement » l'énergie totale, la méthode de Wheland & Pauling est comparable à celle de Pariser & Parr. Les désaccords signalés dans la littérature sur les résultats de leur application à un même problème sont dues très couramment à l'absence d'équivalence entre les paramètres, ce qui revient à comparer des résultats d'une même méthode avec deux choix différents de paramètres.

La méthode classique a toujours l'avantage de la simplicité des calculs, tandis que celle de Pariser & Parr conserve celui d'une plus grande rigueur théorique. Les deux méthodes posent le problème du choix des paramètres et ce problème devient très rapidement difficile pour les molécules à structure compliquée. En utilisant dans la méthode de Pariser & Parr simplifiée, soit des orbitales moléculaires des méthodes classiques déterminées par les relations (24), soit des orbitales moléculaires résultant des précédentes après une seule itération ou par l'introduction du paramètre auxiliaire pour les atomes de carbone voisins de l'hétéroatome, on peut obtenir pratiquement les mêmes résultats que la méthode cac avec une grande simplification du travail mathématique.

II. Contribution à l'étude de la force basique de dérivés azotés des hydrocarbures conjugués alternants et leurs dérivés substitués monoaminés

1. **Introduction.** — La réaction d'équilibre entre une base organique B et son ion positif BH^+ à l'état vapeur, peut être écrite



La thermodynamique statistique permet d'écrire la constante K caractérisant cet équilibre sous la forme

$$(41) \quad K = \frac{f_{BH^+}}{f_B f_{H^+}} \exp(-\Delta E/RT),$$

où ΔE représente la différence d'énergie entre l'ion et la molécule (énergie de protonation) et les f désignent les fonctions de répartition. L'étude des relations qui existent entre la structure électronique des molécules organiques et leur force acido-basique est très complexe à cause du nombre des facteurs qui conditionnent l'équilibre (40) et de la difficulté de leur évaluation théorique.

Dans le cas des molécules conjuguées il est très courant de considérer que la variation d'énergie ΔE est formée de deux termes ΔE_σ et ΔE_π , ΔE_σ représentant la modification de l'énergie du système des liaisons localisées et des paires d'électrons non partagées au cours de la protonation et ΔE_π celle de l'énergie du système des liaisons délocalisées pendant le même phénomène. Il y aurait lieu de considérer également les interactions entre atomes non liés, notamment la variation de l'énergie stérique $\Delta E_{stér.}$.

Si l'équilibre a lieu en solution (conditions habituelles dans lesquelles on mesure les pK) il est nécessaire de tenir compte de l'effet des molécules du solvant. Cet

effet est particulièrement important [55] dans les réactions où interviennent des ions. Il faut donc inclure, dans le terme général ΔE , un terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ représentant la variation de l'énergie de solvation au cours de la protonation. Contrairement aux autres termes de ΔE , $\Delta E_{\text{solv.}}$ dépend de la température.

En conséquence, la formule (41) peut s'écrire

(42) $K = f(T, \text{stér., solv.}) \exp \left[-(\Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{stér.}} + \Delta E_{\text{solv.}}) / RT \right]$,
f notant le rapport des fonctions de répartition.

De nombreux chercheurs ont tenté d'éclaircir les relations existant entre la structure électronique et la force basique des molécules organiques (voir, principalement, [34, 38, 40, 52, 56 à 78]).

Le travail d'Elliot & Mason [72] est particulièrement complet parce que l'examen des différents facteurs qui règlent le pK_a des amines aromatiques y est abordé. Ces auteurs ont étudié le rôle de ΔE_{π} et de $E_{\text{stér.}}$ sur K , de plus ils ont fait des considérations qualitatives sur le rôle de $\Delta E_{\text{solv.}}$ et des effets stériques sur la variation d'entropie lors de la protonation. On peut notamment conclure de leur travail que, dans le cas des amines N-hétéroatomiques, la seule considération de ΔE_{π} permet la prévision de pK_a avec une précision d'une unité environ. Etant donné que ΔE_{π} a été calculé par Elliot & Mason par un procédé très approché on peut se demander si ce n'est pas là l'origine de l'imprécision sur la prévision du pK_a ou si cette imprécision est liée au fait que les autres facteurs n'ont pas été pris explicitement en considération.

En vue de tenter de répondre à cette question, nous allons reprendre l'étude de ΔE_{π} ainsi que celle de $\Delta E_{\text{solv.}}$. Notre travail portera sur les molécules suivantes : pyridine, isoquinoléine, quinoléine, acridine et leurs dérivés monoaminés. Pour ces quatre familles de molécules des résultats de mesures expérimentales de pK_a , dans l'eau, à 20° C, sont connus [56, 79].

Tous nos calculs seront faits dans l'hypothèse que, pour les dérivés monoaminés des hétérocycles azotés, le premier proton se fixe sur l'azote du noyau aromatique. Cette hypothèse est en accord avec plusieurs travaux expérimentaux [80 à 83].

2. Etude de la contribution du système π à l'énergie de protonation. — Il est couramment admis (voir, par exemple, [10] p. 271) que, parmi les différents facteurs qui déterminent le pK_a des aza-dérivés des hydrocarbures conjugués, le terme ΔE_{π} est le plus important. On peut raisonnablement admettre, en effet, que ce terme varie bien plus vite que les autres.

La méthode de Longuet-Higgins [63], qui est à la base du travail de Elliot & Mason [72], permet une estimation très approchée de ΔE_{π} . Elle consiste à représenter le terme du premier ordre de la méthode de perturbation par la formule

$$(43) \quad \Delta E_{\pi} = q_{C(N)} \Delta \alpha_N;$$

$q_{C(N)}$ note la charge d'électron π portée par l'atome de carbone qui, dans l'hydrocarbure « parent » (7), est placé à la même position que l'azote de la molécule

(7) On entend par hydrocarbure « parent » celui qui aura même distribution d'orbitales atomiques $2p_z$ avec même nombre d'électrons π que la molécule azotée considérée, par exemple le benzène pour la pyridine et l'anion benzyl pour les amino-pyridines.

étudiée ; $\Delta\alpha_N$ note la modification de l'intégrale coulombienne associée à l'azote lors de la protonation. Cette méthode tient compte seulement de l'effet de la fixation du groupe substituant sur la répartition des charges de l'hydrocarbure. Ainsi, on aura le même résultat pour n'importe quel substituant porteur de deux électrons π .

Afin de préciser l'importance du terme ΔE_π dans la détermination du pK_a nous avons calculé la variation de l'énergie du système des électrons π à l'aide de méthodes de plus en plus élaborées.

1. *Méthode de perturbation en technique de Wheland & Pauling.* — Dans le cadre de la méthode de Wheland & Pauling, l'énergie totale de l'état fondamental est donnée par l'expression $E_\pi = \sum_i 2 \epsilon_i$ d'où, compte tenu de (5), (8) et (18), on tire

$$E_\pi = \sum_r q_r \alpha_r + \sum_{\substack{r,s \\ r \neq s}} p_{rs} \beta_{rs} ;$$

pour la molécule protonée nous noterons

$$E_\pi^+ = \sum_r q_r^+ \alpha_r^+ + \sum_{\substack{r,s \\ r \neq s}} p_{rs}^+ \beta_{rs}^+ .$$

Si l'on admet que lors de la protonation les charges et indices de liaison ne varient pas ($q_r^+ = q_r$ et $p_{rs}^+ = p_{rs}$) et que la fixation du proton n'apporte d'autre effet qu'une variation de l'intégrale coulombienne associée à l'azote $\Delta\alpha_N = \alpha_N^+ - \alpha_N$, on aura pour la différence $E^+ - E$, l'expression

$$(44) \quad \Delta E_\pi = q_N \Delta\alpha_N .$$

La charge q_N a été calculée selon la méthode de Wheland & Pauling en adoptant les paramètres

$$(45) \quad \delta_N = 0,2, \quad \delta_{NH_2} = 0,5, \quad \delta_{CN} = 1,0 .$$

La variation de l'intégrale coulombienne,

$$(46) \quad \Delta\alpha_N = (1,91 - 0,20) \beta_{CC'(N)} = 1,71 \beta_{CC'(N)} ,$$

a été choisie de façon à avoir pour l'ion de la pyridine la répartition de charges la plus voisine de celle déduite des expériences de Schneider [84] basées sur la résonance nucléaire (fig. 8).

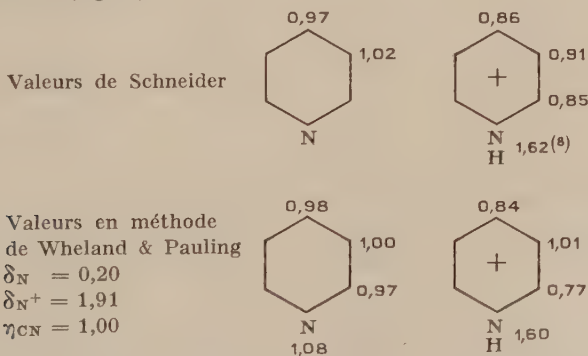


FIG. 8.

(8) Cette valeur est calculée à partir des valeurs de Schneider pour les atomes de carbone.

Il s'agit là encore d'une méthode de perturbation mais dans laquelle, en plus de l'effet du substituant sur la répartition des charges, on tient compte explicitement de l'effet des atomes d'azote qui était négligé dans la méthode de Longuet-Higgins. La méthode de perturbation en technique de Wheland & Pauling revient à associer le pK_a à la population électronique q_N de l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'azote hétérocyclique.

Les colonnes 1 et 2 du tableau XVIII et les figures 9 et 10 groupent les résultats obtenus par l'emploi des formules (43) et (44). On constate : a) de nombreuses inversions dans l'ordre relatif des ΔE_π et des pK_a ; b) que la deuxième méthode

TABLEAU XVIII. — Valeurs de ΔE_π (méthodes du type de Hückel)

Molécule	Numéro dans les figures	pK_a [56,79] eau, 20° C	1 Méthode de Longuet-Higgins	2 Méthode de perturbation de Wheland & Pauling	3 Méthode de Wheland & Pauling
	1	9,17	1,954	2,018	2,504
	2 o	6,86	1,954	2,048	2,543
	3	5,98	1,710	1,840	2,337
	4	5,23	1,710	1,846	2,345
	11 o	7,62	2,052	2,128	2,604
	12	7,17	1,811	1,913	2,418
	13	6,28	1,710	1,834	2,336
	14	6,20	1,710	1,848	2,354
	15	6,06	1,795	1,907	2,414
	16	5,59	1,710	1,842	2,346
	17	5,40	1,710	1,848	2,354
	18 o	5,05	1,811	1,962	2,480
	21	9,17	2,052	2,099	2,593
	22 o	7,34	2,112	2,163	2,653
	23	6,65	1,811	1,925	2,461
	24	5,63	1,710	1,854	2,391
	25	5,46	1,795	1,912	2,448
	26	4,95	1,710	1,846	2,380
	27	4,94	1,710	1,861	2,399
	28 p	3,99	1,710	1,838	2,370
	31	9,99	2,199	2,235	2,711
	32	8,04	1,912	2,006	2,578
	33	6,04	1,872	1,981	2,560
	34	5,88	1,710	1,870	2,467
	35	5,60	1,710	1,889	2,487
	36 p	4,40	1,710	1,844	2,437

Les valeurs sont données en unités $\beta_{CC'(n)}$. Origine des énergies $\alpha_{C(n)}$. o, dérivés en ortho ; p, dérivés en péri.

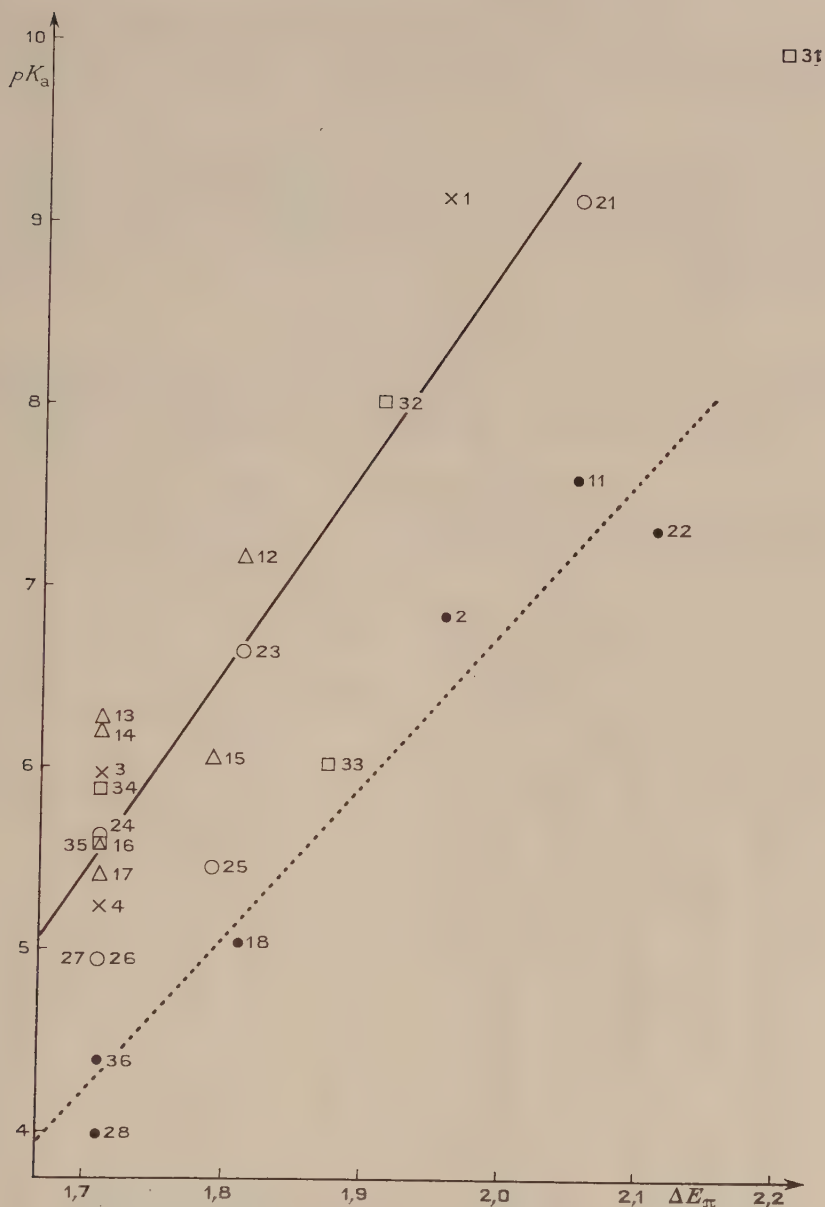


Fig. 9. — Méthode de Longuet-Higgins : familles pyridine ($\times$, n^{os} 1 à 4), isoquinoléine (Δ , n^{os} 11 à 18), quinoléine ($\circ$, n^{os} 21 à 28), acridine ($\square$, n^{os} 31 à 36), ortho et péri ($\bullet$,).

permet d'atteindre une précision d'environ $\pm 1,5$ unité de pK_a excepté pour les dérivés substitués en ortho et péri. Pour cette dernière catégorie de composés, cette circonstance pourrait être due [72] à l'effet inductif de l'atome d'azote extracyclique et à l'empêchement stérique qui diminuent la basicité de ces composés par rapport à d'autres dérivés porteurs de la même charge q_N sur l'atome d'azote.

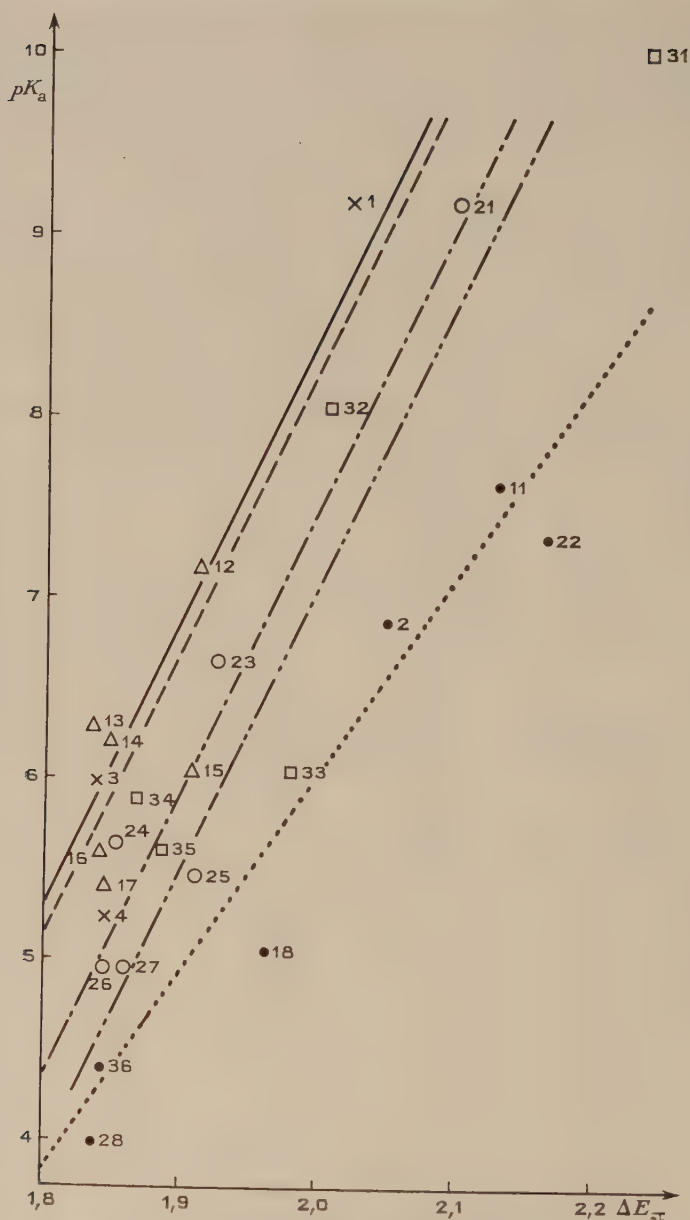


Fig. 10. — Méthode de perturbation de Wheland & Pauling : familles pyridine (x ———, nos 1 à 4), isoquinoléine (Δ — — —, nos 11 à 18), quinoléine (O — · — · —, nos 21 à 28), acridine ($\square$ — · · · — ·, nos 31 à 36), ortho et péri (● · · · · ·).

Ces faits sont bien traduits par la figure 10. La relation entre les pK_a et les ΔE_π serait donc ici moins précise que dans la méthode de Longuet-Higgins (fig. 9). Il est néanmoins facile de remarquer [61] que l'introduction de l'effet de la charge

des atomes d'azote s'est traduite par une séparation de la relation entre les pK_a et les ΔE_π en quatre relations, une pour chaque famille de molécules, à pentes pratiquement égales. La précision est de $\pm 0,80$ unité pK_a environ pour chacune des quatre familles.

2. *Méthode de Wheland & Pauling.* — Les résultats consignés dans la colonne 3 du tableau XVIII proviennent d'une application plus complète de la méthode de Wheland & Pauling avec les mêmes paramètres (45) et (46) soit, pour l'intégrale coulombienne de l'atome d'azote intracyclique de la molécule protonée, la valeur

$$\alpha_N^+ = \alpha_{C(n)} + 1,91 \beta_{CC'(n)}.$$

Le calcul de la quantité ΔE_π est effectué en résolvant l'équation séculaire de la méthode précitée pour chaque molécule et chaque ion qui en dérive. On tient donc compte ici de la réorganisation de la répartition des charges sous l'influence de la protonation.

Comme il ressort du tableau XVIII au sein de chaque famille, l'ordre des ΔE_π reste le même pour les trois méthodes de calcul. Néanmoins, on remarque des inversions pour des molécules appartenant à des familles différentes (tableau XIX).

TABLEAU XIX. — Valeurs de ΔE_π en unités $\beta_{CC'(n)}$

Molécule	Méthode de Longuet-Higgins	Molécule	Méthode de perturbation de Wheland & Pauling	Molécule	Méthode de Wheland & Pauling
31	2,199	31	2,235	31	2,711
22	2,112	22	2,163	22	2,653
11	2,052	11	2,128	11	2,604
21	2,052	21	2,099	21	2,593
2	1,954	2	2,048	32	2,578
1	1,954	1	2,018	33	2,560
32	1,912	32	2,006	2	2,543
33	1,872	33	1,981	1	2,504
18	1,811	18	1,962	35	2,486
23	1,811	23	1,925	18	2,480
12	1,811	12	1,913	34	2,467
25	1,795	25	1,912	23	2,461
15	1,795	15	1,907	25	2,448
35	1,710	35	1,889	36	2,437
34	1,710	34	1,870	12	2,418
27	1,710	27	1,861	15	2,414
24	1,710	24	1,854	27	2,399
17	1,710	17	1,848	24	2,391
14	1,710	14	1,848	26	2,380
4	1,710	4	1,846	28	2,370
26	1,710	26	1,846	17	2,354
36	1,710	36	1,844	14	2,354
16	1,710	16	1,842	16	2,346
3	1,710	3	1,840	4	2,345
28	1,710	28	1,838	3	2,337
13	1,710	13	1,834	13	2,336

L'existence de quatre courbes indépendantes est ici confirmée (fig. 11). La précision est maintenant d'environ $\pm 0,7$ unité pK_a pour la famille qui introduit le plus de dispersion.

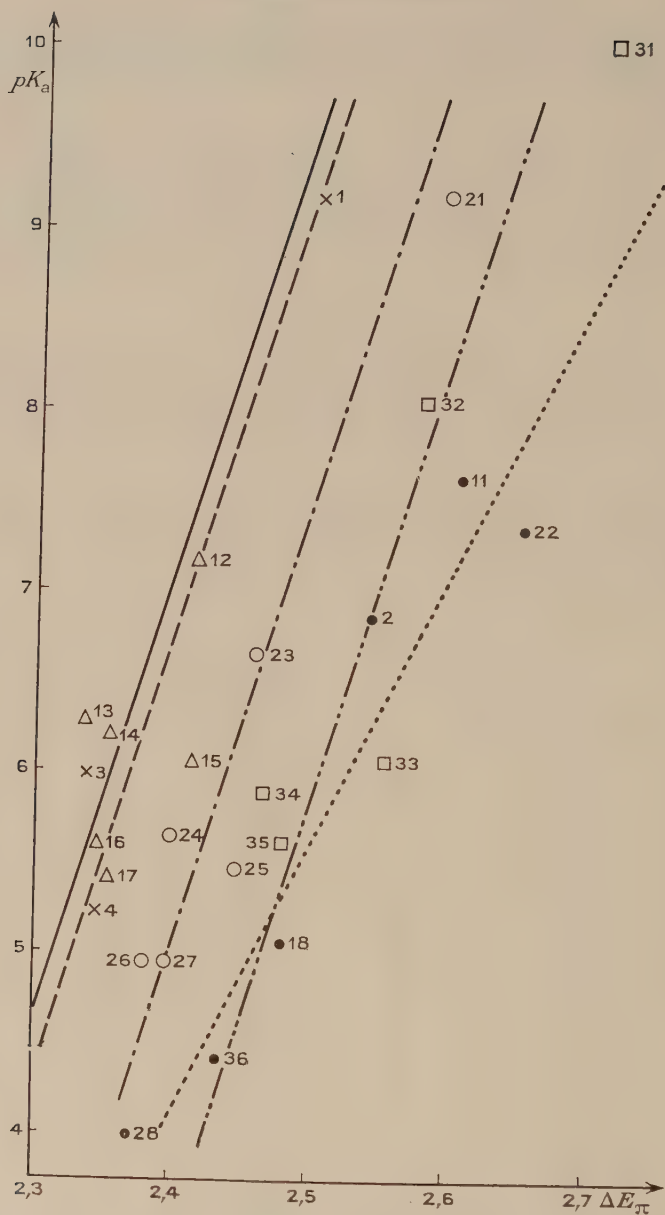


FIG. 11. — Méthode de Wheland & Pauling : familles pyridine ($\times$ ———, nos 1 à 4), isoquinoléine (Δ ———, nos 11 à 18), quinoléine ($\circ$ — · · · —, nos 21 à 28), acridine ($\square$ — · · · · ·, nos 31 à 36), ortho et péri ($\bullet$ · · · · ·).

Les différences moyennes par famille entre les valeurs de ΔE_π calculées par la méthode de Wheland & Pauling et celles calculées par l'expression (44) sont les suivantes :

Famille	pyridine	isoquinoléine	quinoléine	acridine
$\Delta E_\pi - q_N \Delta \alpha_N$	0,494	0,503	0,525	0,569

Le tableau XIX montre que l'écart entre les familles est plus grand dans la méthode de Wheland & Pauling. Une relation pK_a , ΔE_π unique conduirait, pour cette méthode, à une précision d'environ $\pm 2,2$ unités de pK_a .

Le fait que l'ordre des ΔE_π est le même, à l'intérieur de chaque famille, pour les trois méthodes de calcul pourrait amener à penser que l'ordre obtenu est correct. Néanmoins, les critiques que l'on peut adresser à ces méthodes incitent à quelques réserves. En effet, dans ces méthodes, on peut relever que : a) les interactions électroniques ne sont pas convenablement traitées, elles négligent notamment les interactions lointaines ; b) on ne tient pas compte, dans la molécule protonée, de l'énergie de répulsion entre le proton et les cœurs des atomes de la molécule ; c) le calcul de l'énergie totale est fait à partir de l'expression (39) qui revient à tenir compte deux fois des termes d'interaction électronique.

Les méthodes dérivées des techniques de Pariser & Parr remédient aux critiques formulées ci-dessus ; ce sont ces dernières que nous utiliserons par la suite.

3. *Méthode de perturbation en technique de Pariser & Parr.* — L'explicitation de l'opérateur hamiltonien dans le calcul de l'énergie du système délocalisé conduit à fixer à l'avance le modèle physique du système de particules qui constitue le cœur moléculaire.

Dans le cas des molécules non protonées, le cœur est considéré comme formé par l'ensemble des atomes de la molécule dans leur état de valence et dépouillés de leurs électrons π . Ces molécules sont considérées comme entièrement planes. Toutes les liaisons σ sont de pures liaisons de covalence, la paire libre de l'azote hétérocyclique est localisée sur une des orbitales hybrides sp^2 de cet atome. Les longueurs des liaisons C-C et C-N sont prises égales à 1,40 Å de même que tous les angles sont égaux à 120°. L'expression analytique de l'énergie totale du système π , dans le formalisme de la méthode de Pariser & Parr autocohérente, est

$$E_\pi = \sum_r q_r \left[W_r^{+n} - \sum_{a \neq r} (U_a : rr) + \frac{1}{4} q_r (rr | rr) + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} Q_s (ss | rr) - \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} n_s (ss | rr) \right] + \\ + \sum_{\substack{rs \\ r \neq s}} p_{rs} \left[\beta_{rs}^c - \frac{1}{4} p_{rs} (rr | ss) \right] + \sum_{\substack{rs \\ r < s}} \frac{n_r n_s}{R_{rs}}.$$

Dans le cas des aza-dérivés protonés le cœur moléculaire pose le problème de la nature de la liaison azote-proton N-P. En effet, dans les solutions aqueuses des aza-dérivés, l'interaction entre l'azote intracyclique et le proton est fortement perturbée par le champ créé par les molécules d'eau entourant le proton. En conséquence, la nature de la liaison N-P doit être intermédiaire entre une pure liaison covalente et une liaison électrostatique [86] ⁽⁹⁾. Des calculs théoriques montrent que les effets produits par la protonation sur le spectre électronique des hétérocycles azotés sont mieux interprétés par un modèle électrostatique [87].

Le formalisme de la méthode de Pariser & Parr cac conduit à écrire l'énergie du

⁽⁹⁾ Nous remercions le Dr Nesbet pour ses suggestions sur ce point.

système π du modèle électrostatique d'une molécule azotée protonée, dans son état fondamental, sous la forme

$$E_{\pi} = \sum_{\mathbf{r}} q_{\mathbf{r}}^+ \left[W_{\mathbf{r}}^{+n_{\mathbf{r}}} - \sum_{\mathbf{a} \neq \mathbf{r}} (U_{\mathbf{a}} : \mathbf{r}\mathbf{r}) + \frac{1}{4} q_{\mathbf{r}}^+ (\mathbf{r}\mathbf{r} | \mathbf{r}\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{s} \neq \mathbf{r}} Q_{\mathbf{s}}^+ (\mathbf{s}\mathbf{s} | \mathbf{r}\mathbf{r}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{s} \neq \mathbf{r}} n_{\mathbf{s}} (\mathbf{s}\mathbf{s} | \mathbf{r}\mathbf{r}) - (\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}) \right] + \sum_{\substack{\mathbf{r}\mathbf{s} \\ \mathbf{r} \neq \mathbf{s}}} p_{\mathbf{r}\mathbf{s}}^+ \left[\beta_{\mathbf{r}\mathbf{s}}^c - \frac{1}{4} p_{\mathbf{r}\mathbf{s}}^+ (\mathbf{r}\mathbf{r} | \mathbf{s}\mathbf{s}) \right] + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{r}\mathbf{s} \\ \mathbf{r} < \mathbf{s}}} \frac{n_{\mathbf{r}} n_{\mathbf{s}}}{R_{\mathbf{r}\mathbf{s}}} + \sum_{\mathbf{r}} \frac{n_{\mathbf{r}}}{R_{\mathbf{P}\mathbf{r}}},$$

$$\text{où } (\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}) = \int (1s)_{\mathbf{P}}^2 \frac{e^2}{r_{\mathbf{P}\mathbf{r}}} (2p_z)_{\mathbf{r}}^2 d\tau.$$

Si l'on admet, en première approximation, que lors de la protonation les charges et indices de liaison ne varient pas ($q_{\mathbf{r}}^+ = q_{\mathbf{r}}$, $p_{\mathbf{r}\mathbf{s}}^+ = p_{\mathbf{r}\mathbf{s}}$) et si l'on considère comme nulles les intégrales de pénétration ($U_{\mathbf{H}} : \mathbf{C}\mathbf{C}$) entre un atome d'hydrogène neutre situé à la place du proton et les atomes de carbone ⁽¹⁰⁾, on aura pour ΔE_{π} l'expression suivante :

$$\Delta E_{\pi} = q_{\mathbf{N}} [W_{\mathbf{N}^+} - W_{\mathbf{N}} - (U_{\mathbf{H}} : \mathbf{N}\mathbf{N})] - \sum_{\mathbf{r}} q_{\mathbf{r}} (\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}} \frac{n_{\mathbf{r}}}{R_{\mathbf{P}\mathbf{r}}}.$$

En remplaçant les intégrales coulombiennes ($\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}$) par une énergie d'interaction entre des charges ponctuelles centrées sur les noyaux [16], soit

$$(47) \quad (\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}) = R_{\mathbf{P}\mathbf{r}}^{-1},$$

nous obtenons l'expression très simple

$$(48) \quad \Delta E_{\pi} = q_{\mathbf{N}} \Delta W_{\mathbf{N}} - \sum_{\mathbf{r}} Q_{\mathbf{r}} R_{\mathbf{P}\mathbf{r}}^{-1},$$

où $\Delta W_{\mathbf{N}} = W_{\mathbf{N}^+} - W_{\mathbf{N}} - (U_{\mathbf{H}} : \mathbf{N}\mathbf{N})$.

Dans cette approximation on néglige toujours la réorganisation des charges au cours de la protonation, mais comme il ressort de la formule (48), on introduit explicitement l'énergie électrostatique due au proton.

Les nombres résumés dans la colonne 1 du tableau XX ont été obtenus en suivant cette méthode. On a utilisé les charges $q_{\mathbf{r}}$ de la méthode de Pauling & Wheland [paramètres (45)]. Les intégrales ($\mathbf{P}\mathbf{P} | \mathbf{r}\mathbf{r}$) ont été calculées à partir de (47), en tenant compte de la géométrie des molécules. La valeur

$$(49) \quad \Delta W_{\mathbf{N}} = -2,60 \text{ eV}$$

a été déterminée, comme précédemment, de manière à retrouver pour la pyridine et son ion les charges de Schneider.

Les résultats montrent des inversions dans l'ordre relatif des ΔE_{π} par rapport aux résultats de la méthode de Wheland & Pauling à l'intérieur de chacune des quatre familles de molécules. Malgré tout, l'ordre relatif est conservé pour les quatre molécules de base [77]. On peut également remarquer que l'ordre relatif des ΔE_{π} correspond, à l'intérieur de chaque famille de molécules, à celui des $pK_{\mathbf{a}}$ mesuré, à trois exceptions près. Pour une même famille, le $pK_{\mathbf{a}}$ est déterminé (fig. 12) avec une précision de ± 1 alors qu'une relation unique élèverait cette erreur à $\pm 1,6$ unité environ.

⁽¹⁰⁾ Ce sont des intégrales entre atomes non voisins. La valeur de la plus grande (entre atomes en position méta) est de l'ordre de 0,037 eV [88].

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

TABLEAU XX. — Valeurs de $\Delta E\pi$ (méthodes en systématique de Pariser & Parr)

Molécule	Numéro dans les figures	pK_a [56,79] eau, 20° C	1 Méthode de perturbation de Pariser & Parr	2 Méthode de Pariser & Parr simplifiée	3 Méthode de Pariser & Parr cac
	1	9,17	0,890	1,318	1,330
	2 o	6,86	0,763	1,237	1,255
	3	5,98	0,755	1,141	1,172
	4	5,23	0,649	1,087	1,095
	11 o	7,62	0,806	1,263	1,292
	12	7,17	0,789	1,252	1,278
	13	6,28	0,786	1,177	1,200
	14	6,20	0,751	1,188	1,219
	15	6,06	0,695	1,170	1,211
	16	5,59	0,723	1,156	1,181
	17	5,40	0,652	1,104	1,124
	18 o	5,05	0,657	1,188	1,213
	21	9,17	0,988	1,396	1,398
	22 o	7,34	0,871	1,317	1,341
	23	6,65	0,821	1,289	1,310
	24	5,63	0,753	1,234	1,257
	25	5,46	0,821	1,273	1,286
	26	4,95	0,711	1,146	1,188
	27	4,94	0,667	1,148	1,162
	28 p	3,99	0,518	1,050	1,075
	31	9,99	1,152	1,506	1,491
	32	8,04	0,920	1,395	1,414
	33	6,04	0,906	1,379	1,385
	34	5,88	0,762	1,303	1,318
	35	5,60	0,703	1,247	1,258
	36 p	4,40	0,502	1,138	1,156

Les valeurs sont données en unités $\beta_{CC'(n)}$. Origine des énergies $\alpha_{C(n)}$. o, dérivés en ortho ; p, dérivés en péri.

On est naturellement conduit à se demander quelle est l'origine des différences dans l'ordre relatif des termes $\Delta E\pi$ obtenus à partir des deux techniques. La comparaison des expressions (48) et (44), qui correspondent respectivement aux méthodes de perturbation selon Pariser & Parr et selon Wheland & Pauling, permet d'envisager une réponse. Dans la méthode de Wheland & Pauling, on ne tient pas compte de l'interaction électrostatique entre le proton et les charges apparentes des atomes de la molécule protonée. Si on ajoutait à l'expression (44) les différences entre les répulsions nucléaires de la molécule et de son ion,

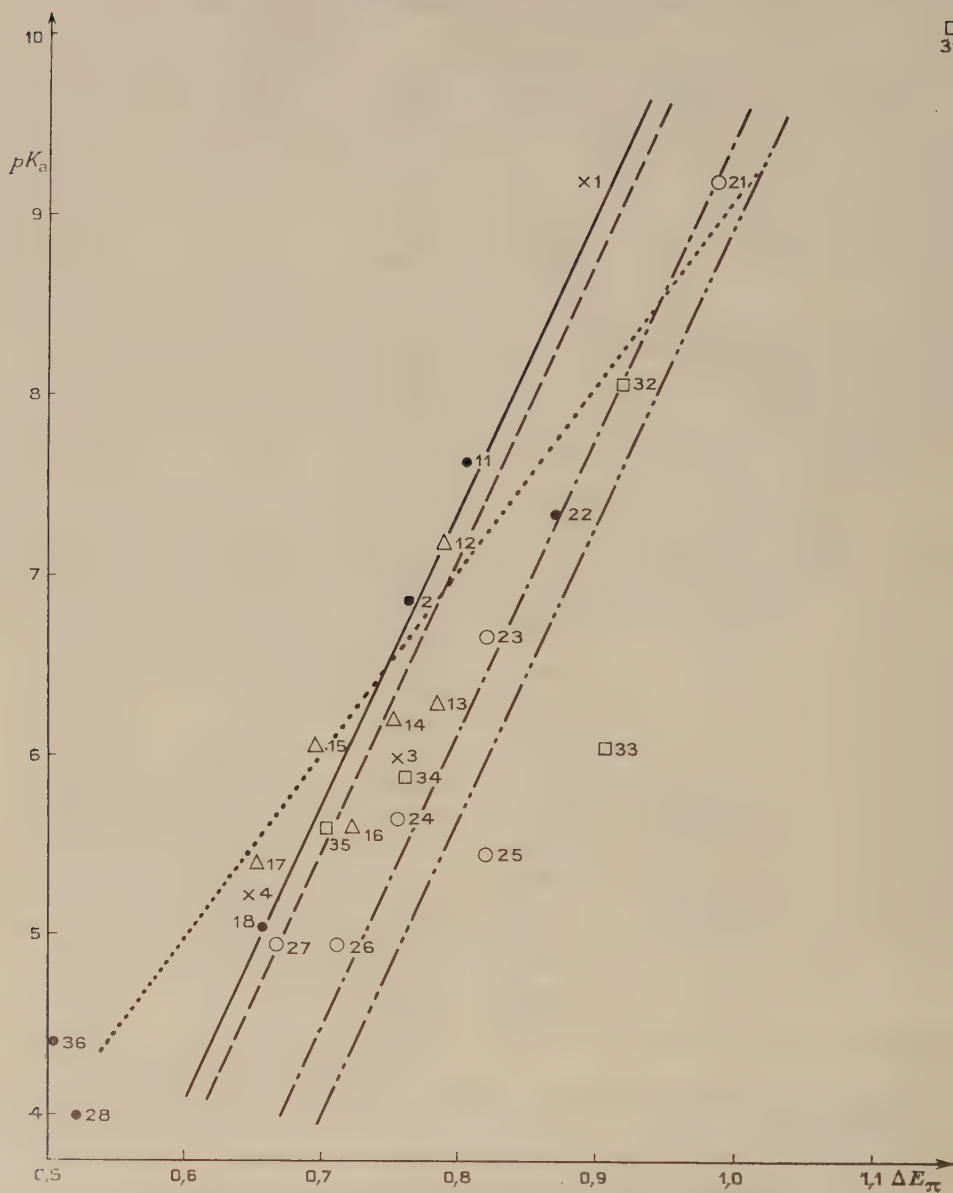


FIG. 12. — Méthode de perturbation de Pariser & Parr : familles pyridine (x ———, nos 1 à 4), isoquinoléine (Δ ———, nos 11 à 18), quinoléine (O — · — · —, nos 21 à 28), acridine ($\square$ — · — · —, nos 31 à 36), ortho et péri (● ·····).

$\Delta \sum_{\substack{rs \\ r < s}} n_s n_r / R_{rs} = \sum_r n_r / R_{Pr}$ et les termes d'interaction électrostatique entre le proton et les charges d'électron π centrées sur les atomes autres que celui de

l'azote intracyclique — $\sum_{r \neq N} q_r / R_{Pr}$, la formule (44) deviendrait alors

$$\Delta E_\pi = q_N \Delta \alpha_N - \sum_{r \neq N} \frac{q_r}{R_{Pr}} + \sum_r \frac{n_r}{R_{Pr}}$$

ou

$$(50) \quad \Delta E_\pi + q_N \Delta \alpha_N + R_{PN}^{-1} - \sum_{r \neq N} Q_r R_{Pr}^{-1}.$$

Il est facile de voir que cette expression est la même que (43). En effet, en explicitant les termes,

$$\begin{aligned} \alpha_N^+ &= W_{N^+} - (U_H : NN) - \sum_{a \neq N, H} (U_a : NN) + \\ &\quad + \frac{1}{2} q_N^+ (NN | NN) + \sum_{s \neq N} Q_s^+ (NN | ss) - R_{PN}^{-1}, \\ \alpha_N &= W_N - \sum_{a \neq N} (U_a : NN) + \frac{1}{2} q_N (NN | NN) + \sum_{s \neq N} Q_s (NN | ss), \end{aligned}$$

on a, si $q_s^+ = q_s$,

$$\Delta \alpha_N = W_{N^+} - W_N - (U_H : NN) - R_{PN}^{-1}.$$

La substitution de $\Delta \alpha_N$ en (50) redonne bien (48).

Ainsi, si l'on tient compte des effets électrostatiques, la méthode de perturbation en technique de Wheland & Pauling revient, pour des paramètres qui se correspondent, à celle de Pariser & Parr.

De toutes ces considérations, on peut voir qu'il devient tout à fait nécessaire d'utiliser la méthode de Pariser & Parr sous une forme plus élaborée.

4. Méthode de Pariser & Parr sans itération. — La colonne 2 du tableau XX concerne les valeurs qui résultent d'une application plus complète de la méthode de Pariser et Parr, décrite dans le chapitre I. On utilise toujours les orbitales de Wheland & Pauling mais cette fois on tient compte de la réorganisation de ces orbitales sous l'influence du proton. Les énergies sont calculées à l'aide du formalisme de Pariser & Parr *cac*, en utilisant les paramètres qui ont été déterminés à partir de (45), (46), (49) et à l'aide des relations (24), soit

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{ll} W_C = -11,22 \text{ eV}, & W_{C^+} = -11,22 - R_{Pc}^{-1}, \\ W_N = -12,98 \text{ eV}, & W_{N^+} = -12,98 - 2,60 - R_{PN}^{-1}, \\ W_{NH_2} = -23,26 \text{ eV}, & W_{NH_2^+} = -23,26 - R_{PNH_2}^{-1}, \\ \beta_{CN}^0 = -2,58 \text{ eV}, & \beta_{CNH_2}^c = -2,56 \text{ eV}, \quad \beta_{CC}^c = -2,39 \text{ eV}. \end{array} \right.$$

Les résultats de l'application de cette méthode (fig. 13) confirment ceux de la méthode précédente sur l'ordre relatif des ΔE_π . Ils montrent aussi que, comme dans le cas de la méthode de Wheland & Pauling, le passage de la méthode de perturbation à des méthodes plus élaborées se traduit par une plus nette séparation du nuage des points en famille de molécules. La précision dans la détermination du pK_a à l'intérieur de chaque famille est maintenant supérieure à une unité de pK_a .

5. Méthode de Pariser & Parr dans le cadre du champ autocohérent. — Les nombres de la colonne 3 du tableau XX ont été obtenus en calculant les orbitales



FIG. 13. — Méthode de Pariser & Parr simplifiée : familles pyridine (x ———, nos 1 à 4), isoquinoléine (Δ ———, nos 11 à 18), quinoléine (O ———, nos 21 à 28), acridine (□ ———, nos 31 à 36), ortho et péri (●).

autocoherentes des molécules et de leurs ions. La figure 14 donne une présentation graphique de l'ensemble des résultats.

La comparaison des colonnes 2 et 3 montre, une fois de plus, comment les résultats de la méthode de Pariser & Parr simplifiée sans itération sont prati-

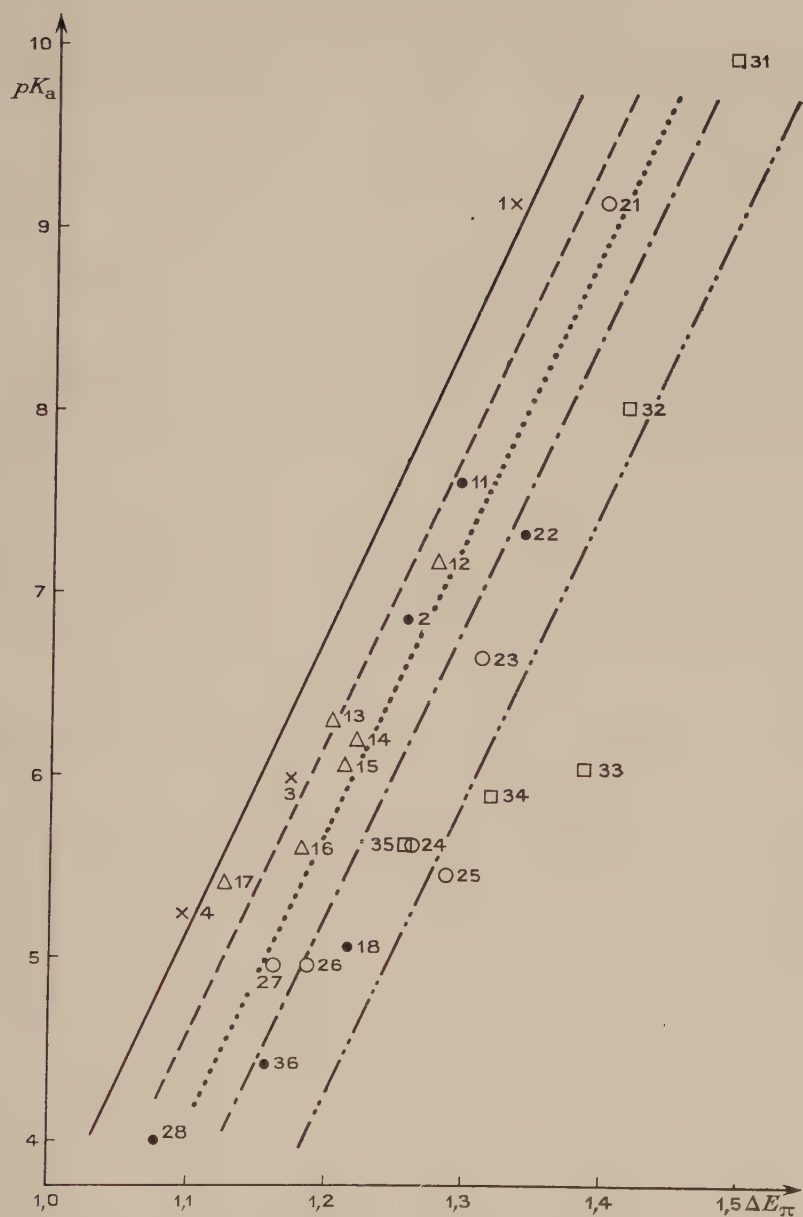


FIG. 14. — Méthode de Pariser & Parr cac : familles pyridine (x ———, n^{os} 1 à 4), isoquinoléine (Δ ———, n^{os} 11 à 18), quinoléine (O —·—·—, n^{os} 21 à 28), acridine (□ —·—·—, n^{os} 31 à 36), ortho et péri (●).

quement les mêmes que ceux obtenus dans le cadre du champ autocohérent. L'erreur commise dans les valeurs des ΔE_π par utilisation de la méthode simplifiée varie de 3,5 % à 0,2 %.

Les différences moyennes par famille entre les valeurs de ΔE_π calculées selon la méthode complète de Pariser & Parr et celles calculées selon la méthode de perturbation sont les suivantes :

Famille	pyridine	isoquinoléine	quinoléine	acridine
$\Delta E_\pi^{\text{cac}} - \Delta E_\pi^{\text{pert.}}$	0,449	0,483	0,483	0,569

De l'examen de ces différences, on peut conclure que la méthode de Pariser & Parr sous sa forme complète augmente l'écart entre les familles.

Les résultats du tableau XX permettent les conclusions suivantes.

a) Pour l'ensemble des molécules étudiées l'ordre des ΔE_π n'est pas celui des pK_a mesurés ; il varie quand on passe d'une approximation à une autre. La dispersion autour d'une seule droite moyenne augmente avec le degré d'élaboration de la méthode.

b) Il apparaît une classification des molécules en familles de dérivés mono-aminés de la pyridine, de l'isoquinoléine, de la quinoléine et de l'acridine. Lorsqu'on passe de la première à la dernière approximation, l'ordre des ΔE_π à l'intérieur de chaque famille, reste à peu près constant, ceci bien que la dernière méthode représente une amélioration considérable. A l'intérieur de chaque famille, l'ordre relatif des ΔE_π est, à peu d'exceptions près, celui des pK_a mesurés.

c) La dispersion autour de la droite représentant chaque famille devient plus petite pour les méthodes les plus élaborées. Cette dispersion est d'autant plus réduite que la famille possède un plus grand nombre de cycles benzéniques (fig. 15 à 18).

d) Toutes les méthodes étudiées conduiraient à prévoir pour l'ensemble des molécules étudiées une variation du pK_a nettement supérieure à celle que l'on observe effectivement. Par exemple dans le cas de la quinoléine et la 4-amino-quinoléine, la méthode de Pariser & Parr cac indique une variation de ΔE_π égale à 0,236 unité $\beta_{CC'(n)}$. Cette variation, selon l'expression (42), devrait entraîner, si les autres facteurs restaient constants, une variation du pK_a d'environ 18 unités, alors qu'en fait celui-ci ne varie que de 4,25 unités.

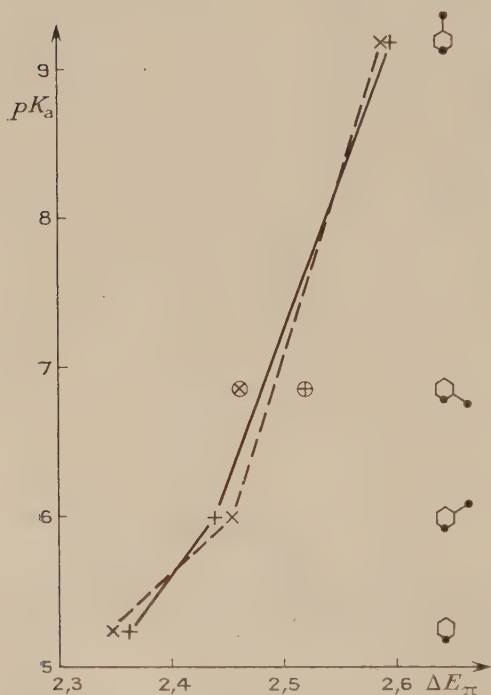


FIG. 15. — Famille pyridine : méthode de Pariser et Parr cac (—); méthode de perturbation de Pariser & Parr (— — —).

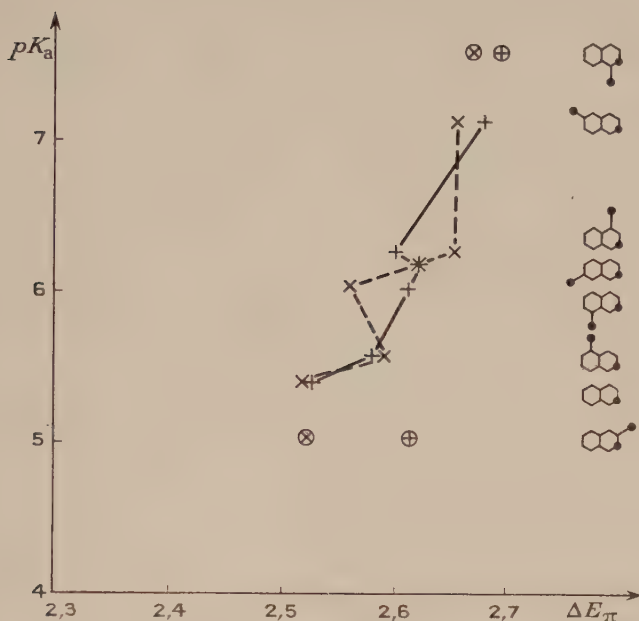


FIG. 16. — Famille isoquinoléine : méthode de Pariser & Parr cac (—) ; méthode de perturbation de Pariser & Parr (---).

On est donc naturellement conduit à penser que des facteurs autres que ΔE_π doivent jouer un rôle important dans la détermination du pK_a .

3. Etude du rôle de l'énergie de solvation sur l'énergie de protonation. — Il est clair qu'au cours de la protonation, la répartition des charges électroniques de la molécule est fortement perturbée ; il doit donc en résulter une variation de l'énergie de solvation. Plusieurs auteurs ont souligné l'importance de ce terme (voir principalement [38, 62, 70, 72 à 74, 77, 90 à 100]). Les résultats de leurs travaux [74, 77] montrent que ce terme est important et qu'il peut varier beaucoup d'une molécule à une autre. Il est particulièrement sensible à la taille et à la répartition des charges de la molécule. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier de plus près l'influence de ΔE_{solv} sur le pK_a .

On peut considérer que l'énergie de solvation d'une molécule est composée de trois termes principaux [101] : a) l'énergie de formation d'une cavité dans le diélectrique, b) l'énergie résultant de la réorganisation des molécules de solvant coordonnées avec la molécule étudiée ou énergie de saturation du diélectrique, c) l'énergie due à l'interaction de la charge électronique π avec le diélectrique. Si on admet que les tailles d'une molécule et de son ion sont voisines, les variations des deux premiers termes vont être pratiquement nulles [93, 97]. La variation du troisième terme est, par contre, importante ; ce terme sera considéré comme le seul responsable des valeurs des ΔE_{solv} .

L'énergie d'interaction électrostatique doit être fonction de la constante diélectrique du solvant, de la taille, de la géométrie et de la répartition de la charge π de la molécule solvatée [55, 72]. Pour tenir compte de ces effets, nous allons uti-

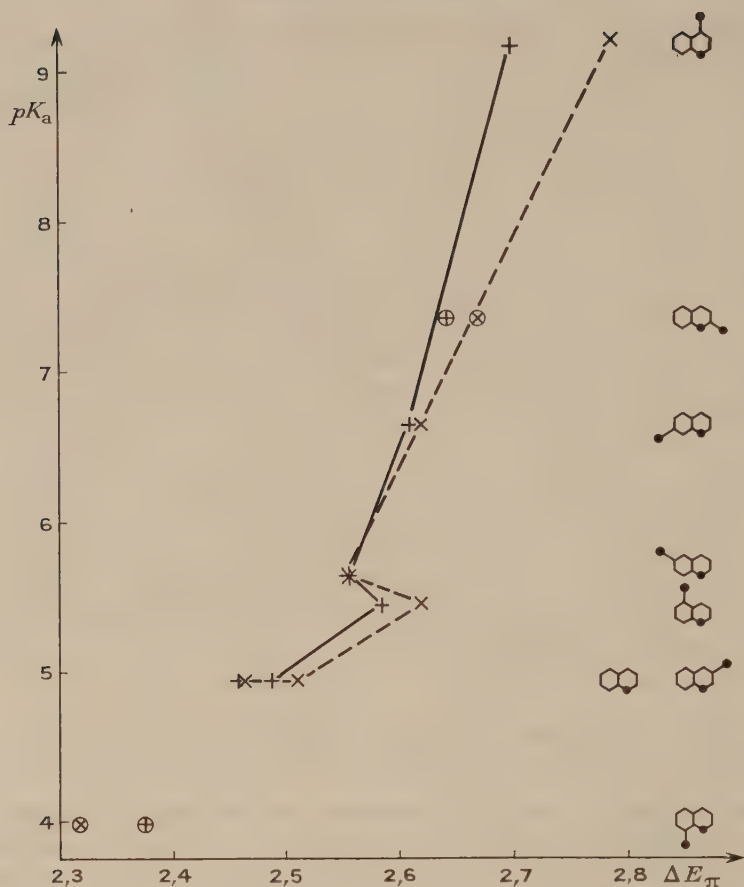


FIG. 17. — Famille quinoléine : méthode de Paris & Parr cac (———); méthode de perturbation de Paris & Parr (-----).

liser le modèle simplifié suivant : chaque molécule, dans le solvant, est supposée constituée [93] par un système d'ions atomiques isolés porteurs d'une charge égale à la charge nette $Q_r = q_r - n_r$ tirée des calculs.

Si l'on considère [102] que l'énergie de solvation d'un ion atomique est principalement due à l'énergie nécessaire pour charger une sphère dans un diélectrique (énergie de charge de Born [103]), l'énergie de solvation de l'ion est donnée par l'expression suivante :

$$(52) \quad e_{\text{solv.}} = -\frac{Q^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

où Q est la charge de l'ion, R son rayon effectif et D le pouvoir inducteur spécifique du milieu. Pour l'ensemble d'ions dont nous imaginons la molécule constituée, on aura [95]

$$(53) \quad E_{\text{solv.}} = -\left(\sum_r \frac{Q_r^2}{2R_r} + \sum_r \sum_{\substack{s \\ r \neq s}} \frac{Q_r Q_s}{2R_{rs}}\right) \left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

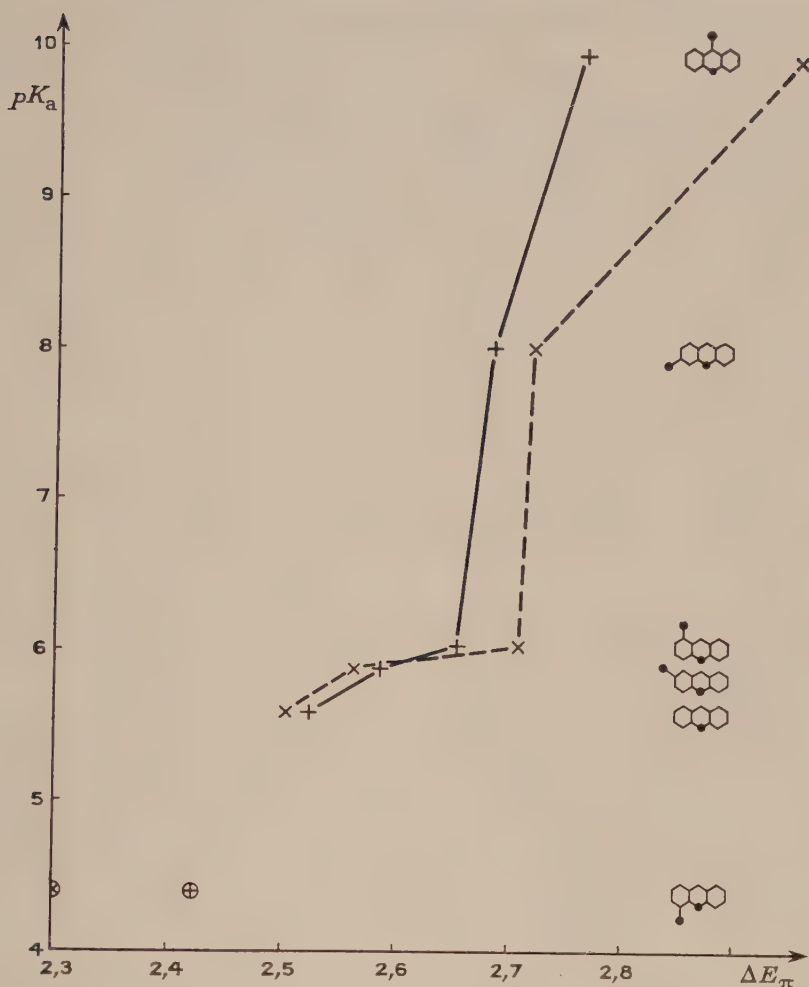


Fig. 18. — Famille acridine : méthode de Pariser & Parr cac (—); méthode de perturbation de Pariser & Parr (---).

R_{rs} étant la distance entre les atomes r et s . Nous aurons donc, pour la variation de l'énergie de solvation lors de la protonation, l'expression

$$(54) \quad \Delta E_{\text{solv.}} = -\Delta \left(\sum_r \frac{Q_r^2}{2 R_r} + \sum_{\substack{rs \\ r \neq s}} \frac{Q_r Q_s}{2 R_{rs}} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right).$$

La détermination expérimentale des pK_a des séries que nous étudions a été réalisée en solution aqueuse, à 20° C. Dans ce cas, D est la constante diélectrique ordinaire de l'eau, dont la valeur est égale à 80. Bien qu'on doive tenir compte de l'existence d'une constante diélectrique locale [104], la forme de l'équation de Born est telle [105] que la valeur exacte de la constante diélectrique n'a pas une très grande importance pourvu qu'elle conserve une valeur largement supérieure

à l'unité. C'est le cas pour les ions de grande taille, pour les champs intenses près de noyaux [106].

Outre le fait que l'expression (52) résulte de considérations électrostatiques élémentaires et qu'elle postule que la répartition électronique et les niveaux quantiques de l'énergie de l'ion ne sont pas affectés par le solvant [107], l'expression (53) est critiquable [95] du fait que les ions, dont la molécule est supposée constituée, ne sont pas complètement entourés par le diélectrique. Néanmoins, la forme de l'expression (53) reflète les effets de la taille de la molécule et de l'inégalité de la répartition de la densité des charges π sur l'énergie de solvation. C'est principalement pour cette dernière raison que nous avons préféré cette méthode approchée à celle proposée par Lyons [91]. Le schéma proposé par cet auteur reviendrait à considérer chaque molécule protonée comme un seul ion avec une charge positive égale à l'unité et les molécules non protonées comme des particules neutres avec une énergie de solvation nulle.

Dans les travaux sur l'énergie de solvation, on s'est généralement contenté [77, 92, 93, 100] du terme principal monocentrique de l'expression (54), ce qui, en prenant le même rayon effectif pour tous les ions constituant la molécule, permettait d'admettre que $\Delta E_{\text{solv.}}$ doit être sensiblement proportionnel à $-\Delta \sum_s Q_s^2$.

Néanmoins, il ressort de nos calculs que le terme bicentrique peut atteindre jusqu'à 60 % de la valeur du terme monocentrique et qu'il varie très sensiblement d'une molécule à l'autre. En conséquence, le terme bicentrique a été inclus dans nos calculs, les R_{rs} ont été pris égaux aux distances interatomiques.

Le rayon effectif R_s (rayon de la cavité sphérique du diélectrique due à l'ion s) doit être pris supérieur [101, 105] au rayon de l'ion r_s pour tenir compte des molécules du solvant cordonnées à l'ion considéré. R_s est de l'ordre de la distance entre le centre de l'ion et le centre du dipôle de la molécule d'eau la plus proche. On a donc l'expression $R_s = r_s + r_{\text{H}_2\text{O}}$. La valeur $r_{\text{H}_2\text{O}}$ a été déterminée empiriquement [105, 108]; elle est prise égale à 0,85 Å pour les ions positifs et à 0,10 Å pour les ions négatifs. Cette différence est due à l'asymétrie de la molécule d'eau (fig. 19). Les ions constituant la molécule étudiée ne sont pas sphériques; les rayons r_s ont été déterminés comme [90, 91] la moyenne des rayons de l'ellipsoïde de l'ion, ces rayons étant calculés à partir des rayons de covalence et des rayons de van der



FIG. 19.

des rayons de covalence et des rayons de van der Waals. Nous obtenons ainsi pour R_s les valeurs suivantes :

$$R_{P^+} = 1,37 \text{ \AA}, \quad R_{S^+} = 2,07 \text{ \AA}, \quad R_{S^-} = 1,32 \text{ \AA}.$$

L'évaluation de $\Delta E_{\text{solv.}}$ est ainsi ramenée à celle des charges Q_s de la molécule neutre et de la molécule protonée. Les diagrammes de la figure 20 résument les répartitions des charges de la pyridine et de l'ion correspondant, telles qu'elles résultent de l'application de la méthode de Pariser & Parr avec les paramètres (51). Ils sont comparés aux diagrammes correspondant aux répartitions des charges pour les mêmes systèmes déduites des expériences de Schneider [84]. L'accord entre ces résultats est bon et permet de penser que les charges calculées donneront une estimation acceptable de $\Delta E_{\text{solv.}}$. La colonne 1 du tableau XXI résume les valeurs des énergies de solvation $\Delta E_{\text{solv.}}$ des molécules étudiées,

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES

TABLEAU XXI. — Valeurs de $\Delta E_{\text{solv.}}$ et de $\Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{solv.}}$ (méthode de Pariser & Parr cac)

Molécule	Numéro dans figure	pK_a	1 $\Delta E_{\text{solv.}}$		2 $\Delta E_{\text{solv.}} + \Delta E_{\pi}$
	1	9,17	2,023 eV	0,420 u. $\beta_{\text{CC}'(n)}$	1,750 u. $\beta_{\text{CC}'(n)}$
	2 o	6,86	2,619	0,544	1,798
	3	5,98	2,623	0,545	1,717
	4	5,23	2,516	0,523	1,617
	11 o	7,62	2,840	0,590	1,882
	12	7,17	1,917	0,398	1,676
	13	6,28	2,602	0,540	1,741
	14	6,20	2,165	0,450	1,669
	15	6,06	2,150	0,446	1,658
	16	5,59	2,103	0,437	1,618
	17	5,40	2,378	0,494	1,618
	18 o	5,05	2,442	0,507	1,720
	21	9,17	2,003	0,416	1,814
	22 o	7,34	2,555	0,531	1,872
	23	6,65	1,761	0,366	1,676
	24	5,63	2,464	0,512	1,769
	25	5,46	1,743	0,362	1,648
	26	4,95	2,367	0,492	1,680
	27	4,94	2,179	0,452	1,614
	28 p	3,99	2,507	0,521	1,596
	31	9,99	2,057	0,427	1,919
	32	8,04	1,583	0,329	1,743
	33	6,04	1,640	0,341	1,726
	34	5,88	1,845	0,383	1,702
	35	5,60	1,935	0,402	1,660
	36 p	4,40	2,272	0,472	1,628

o, dérivés ortho ; p, dérivés péri.

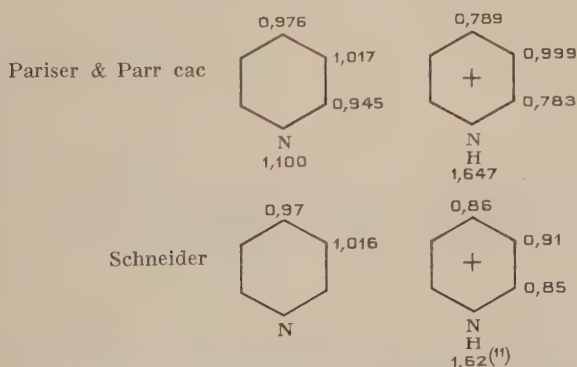


FIG. 20. — Comparaison des valeurs de Pariser & Parr cac aux valeurs de Schneider pour la pyridine.

(11) Cette valeur a été calculée à partir des valeurs de Schneider pour les atomes de carbone.

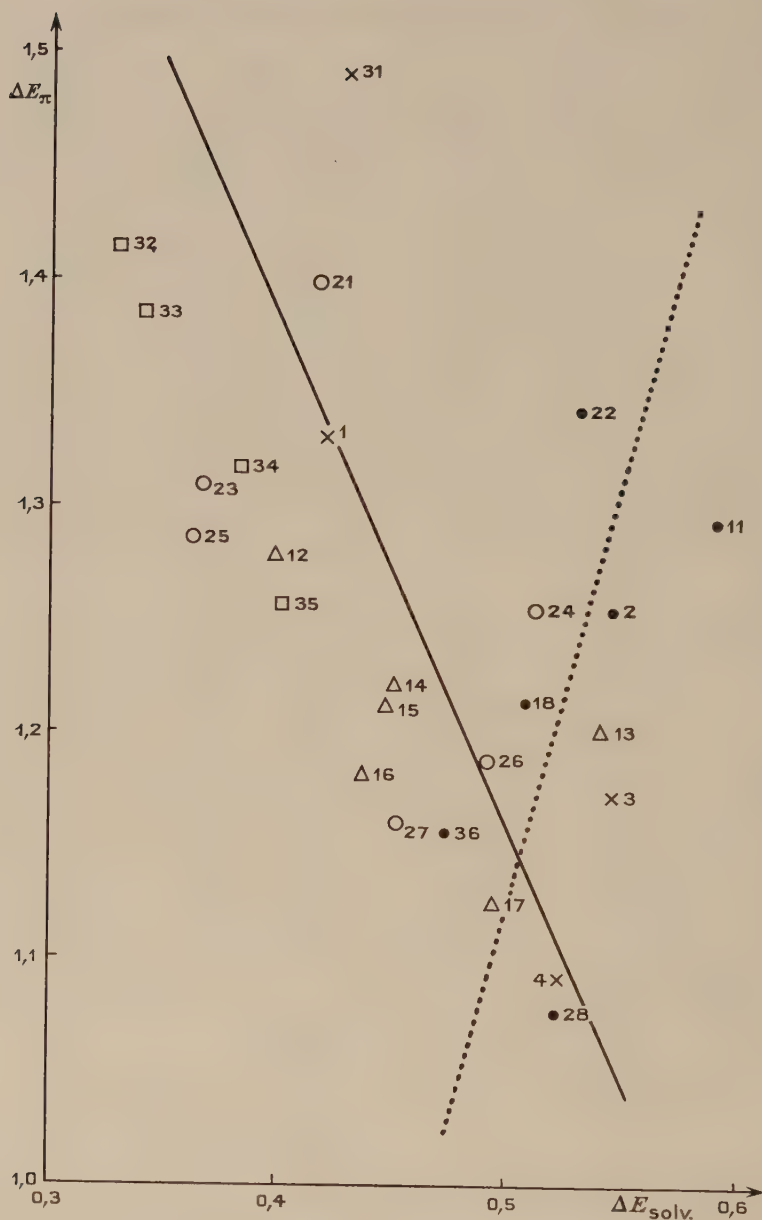


FIG. 21. — Familles pyridine (x), isoquinoléine (Δ), quinoléine (O), acridine (□). Dérivés ortho (●) et péri (+).

calculées à partir de l'expression (54). On peut faire, sur les résultats de ce tableau, les remarques suivantes.

a) Il est un fait connu [95, 99], les résultats obtenus à partir de l'expression de Born sont inférieurs aux valeurs mesurées. Comme nous ne connaissons pas de

résultats expérimentaux sur les énergies de solvation des molécules étudiées ici, avec les réserves qu'une telle comparaison demande, nous avons été amené à confronter les $\Delta E_{\text{solv.}}$ que nous avons calculés à ceux déterminés lors de l'ionisation par réduction polarographique, des hydrocarbures « parents » [99] :

benzène, 3,81 eV ;	pyridine, 2,52 eV ;
naphtalène, 2,97 eV ;	quinoléine, 2,18 eV ;
anthracène, 2,62 eV ;	acridine, 1,93 eV ;

les deux séries ont des ordres de grandeur très comparables.

b) A l'exception des molécules substituées en position ortho et péri $\Delta E_{\text{solv.}}$ varie en sens inverse à ΔE_{π} (fig. 21) ; de plus la variation de $\Delta E_{\text{solv.}}$ est moins rapide que celle de ΔE_{π} . Il en résulte que l'introduction du terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ dans le calcul de ΔE , variation de l'énergie de protonation, doit améliorer l'accord entre les résultats de la théorie et les mesures expérimentales. En effet, lorsque l'on admettait que les variations de ΔE étaient uniquement gouvernées par les variations de ΔE_{π} , le pK_a variait trop rapidement ; l'inclusion du terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ va venir tempérer cette variation.

c) L'énergie de solvation calculée diminue lorsque la molécule augmente de taille. Les valeurs moyennes pour chacune des familles considérées sont les suivantes :

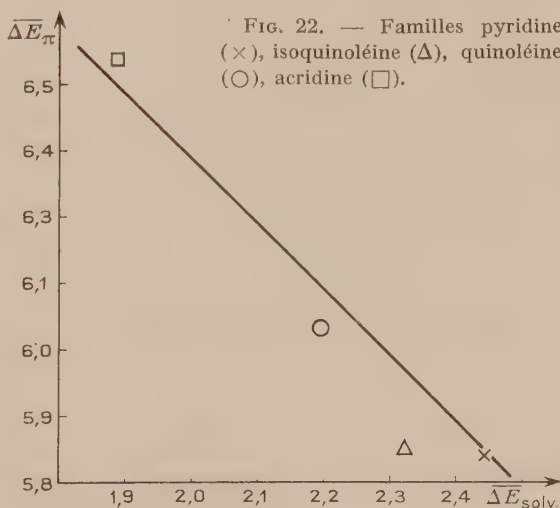
Famille	pyridine	isoquinoléine	quinoléine	acridine
$\overline{\Delta E}_{\text{solv.}}$ (eV)	2,44	2,32	2,20	1,89

Cette remarque était prévisible à partir de la forme de l'expression (53). Elle est en accord avec les résultats de Hedges & Matsen [99]. On peut remarquer également que la variation de la valeur moyenne de l'énergie de solvation est en ordre inverse de la variation de la valeur moyenne de l'énergie des électrons π :

Famille	pyridine	isoquinoléine	quinoléine	acridine
$\overline{\Delta E}_{\pi}$ (eV)	5,84	5,85	6,03	6,44
$\overline{\Delta E}_{\text{solv.}}$ (eV)	2,44	2,32	2,20	1,89

La vitesse de la variation de $\overline{\Delta E}_{\text{solv.}}$ est à peu près du même ordre (fig. 22) que celle de $\overline{\Delta E}_{\pi}$. Ce fait pourrait être à l'origine de la séparation en familles de la relation pK_a - ΔE_{π} trouvée dans l'étude du rôle de ΔE_{π} pour la détermination du pK_a .

Nous sommes ainsi naturellement conduit à chercher s'il existe une unique relation simple entre le pK_a et les quantités $\Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{solv.}}$. La figure 23 montre qu'il existe bien une telle relation. Les



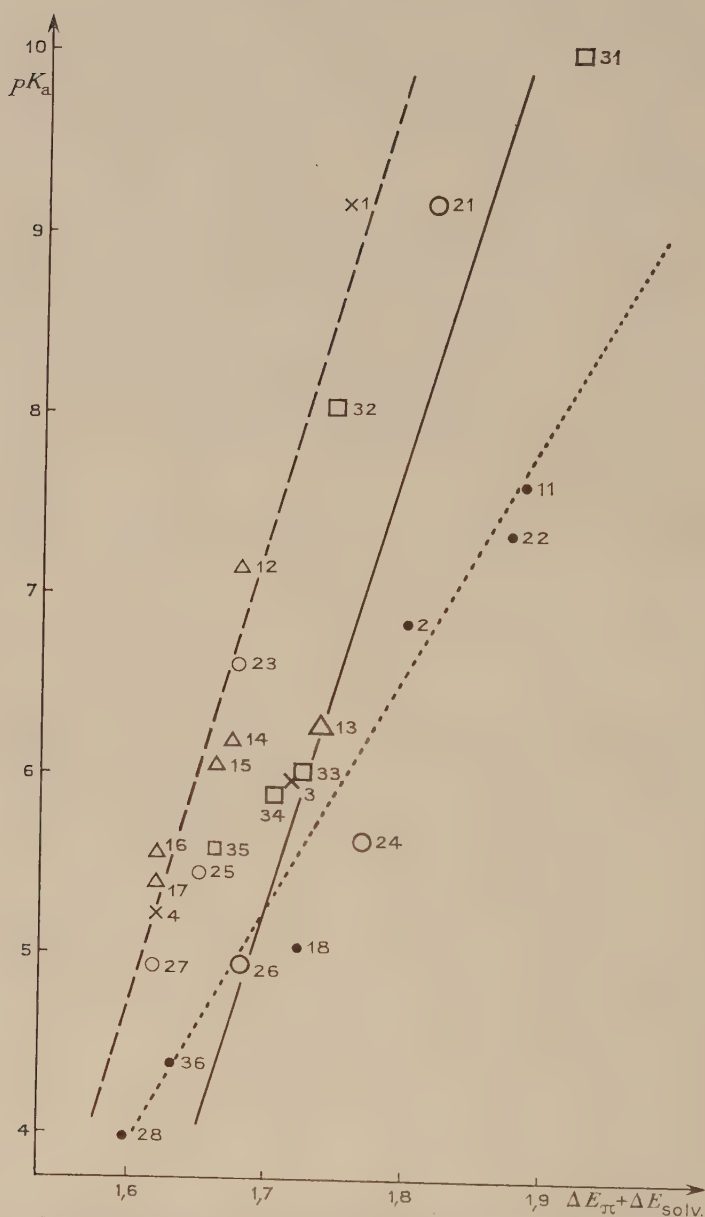


FIG. 23. — Familles pyridine ($\times$), isoquinoline (Δ), quinoline ($\circ$), acridine ($\square$). Dérivés ortho et péri ($\bullet$). Effets $\Delta E_{\text{stér.}}$ et ΔE_{σ} (signes plus grands). Droite moyenne — — — ; ortho et péri (N).....; péri (C-H) — . . . — ; méta et B-aminés — .. — ..; autres molécules — — — — —.

nombre ayant servi à construire la courbe 16 sont consignés dans la colonne 2 du tableau XXI.

L'examen de la figure 23 souligne l'importance du rôle de $\Delta E_{\text{solv.}}$; l'intervention

de ce terme suffit à faire disparaître la séparation en familles. En outre, des résultats résumés ci-dessous

	pyridine	isoquinoléine	quinoléine	acridine
pK_a	5,60	5,33	5,23	4,94
$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_{\text{solv.}}$	1,659 u. $\beta_{CC'(n)}$	1,618	1,617	1,614

on peut penser que l'omission du rôle de l'énergie de solvation dans le calcul de ΔE est à l'origine de la différence entre les ordres relatifs des pK_a mesurés et des ΔE calculés constatée par divers auteurs [52, 86] pour les quatre molécules de base.

Malgré l'intervention de $\Delta E_{\text{solv.}}$, on constate une dispersion résiduelle. Un examen approfondi de la relation montre que cette dispersion est principalement due aux trois catégories de molécules suivantes.

a) Les substances possédant un groupe amino en position ortho ou péri par rapport à l'atome d'azote intracyclique :

molécule	n°	pK_a	$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_{\text{solv.}}$
	11	7,62	1,882 u. $\beta_{CC'(n)}$
	22	7,34	1,872
	2	6,86	1,799
	18	5,05	1,720
	36	4,40	1,628
	28	3,99	1,596

Pour de telles substances on a postulé l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires [109 à 111] $\text{NH} \cdots \text{N}$. Pourtant la distance $\text{N} \cdots \text{H}$, de l'ordre de 2 Å au minimum, la non-linéarité de $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, ainsi que l'existence d'un cycle de chélation à cinq atomes ne sont pas en faveur de l'existence d'une liaison hydrogène. Si une telle liaison existe, elle devrait être très faible et sa seule intervention ne suffirait pas à expliquer l'importance des déplacements par rapport à la droite moyenne.

L'encombrement stérique, du point de vue classique, semblerait une explication plus satisfaisante, il se manifesterait par deux effets : 1° gêne dans l'approche du proton. 2° diminution de la conjugaison du groupe NH_2 avec le cycle, et aurait pour résultat une diminution de la basicité de la molécule. C'est bien ce que l'on constate. La figure 23 suggère pour ce groupe l'existence d'une relation linéaire particulière à très faible dispersion.

b) Des molécules possédant un groupe amino en position péri d'un atome d'hydrogène :

molécule	n°	pK_a	$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_{\text{solv.}}$
	31	9,99	1,917 u. $\beta_{CC'(n)}$
	21	9,17	1,814
	13	6,28	1,741
	33	6,04	1,726

La spectroscopie infrarouge suggère la possibilité [72, 111, 112, 115] pour ces substances d'un certain empêchement stérique à la conjugaison entre le groupe

amino et le cycle, qui aurait pour effet une diminution de la basicité de la molécule ; cette remarque semble bien rendue par la figure 23.

Les effets mentionnés dans les deux points ci-dessus devraient intervenir principalement dans le terme $\Delta E_{\text{stér.}}$; or nous n'avons pas considéré ce terme dans notre travail. Il est tout à fait naturel de trouver les points représentatifs de ces molécules en dehors et à droite de la courbe générale.

c) Des molécules possédant un groupe amino soit en position β , soit en position méta par rapport à l'azote hétérocyclique :

	molécule	n°	pK_a	$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_{\text{solv.}}$
méta-amines :		13	6,28	1,741 u. $\beta_{\text{CC}'(n)}$
		3	5,98	1,717
		26	4,95	1,680
β -amines :		34	5,88	1,702
		24	5,63	1,769

De telles molécules sont souvent soumises [69, 72, 113] à l'effet que Mason appelle « electronic inductif ». Dans ces substances, les atomes de carbone adjacents à l'azote cyclique se trouvent dans une position « étoilée » [114] par rapport au groupe substituant amino. Son électronégativité est renforcée par la somme des effets ortho-para directeur du groupe amino et inductif de l'azote cyclique. Cette circonstance introduit parfois un ΔE_σ qui peut être important. Comme nous n'avons pas introduit le terme ΔE_σ dans nos calculs, ce fait peut expliquer que les points relatifs aux molécules du type considéré ici soient également en dehors de la droite générale (12).

La figure 23 montre que les 12 molécules restantes,

molécule	n°	pK_a	$\Delta E = \Delta E_\pi + \Delta E_{\text{solv.}}$
	1	9,17	1,750 u. $\beta_{\text{CC}'(n)}$
	32	8,04	1,743
	12	7,17	1,676
	23	6,65	1,676
	14	6,20	1,669
	15	6,06	1,658
	35	5,60	1,660
	16	5,59	1,618
	25	5,46	1,648
	17	5,40	1,618
	4	5,23	1,617
	27	4,94	1,614

se groupent assez bien autour d'une droite.

4. **Discussion et conclusion.** — La complexité du problème abordé nous a conduit à utiliser des approximations auxquelles on peut adresser bien des cri-

(12) Dallinga & al. [116] ont trouvé un effet similaire pour les hydrocarbures aromatiques méthylés. Selon ces auteurs, cet effet n'est pas prévu par la méthode de Pariser et Parr cac.

tiques dont certaines importantes : a) l'énergie de protonation ΔE est divisée en termes qui, en réalité, ne sont pas nettement séparables ; b) le terme ΔE_π est évalué au moyen d'approximations semi-empiriques de la théorie des orbitales moléculaires (la plus élaborée, celle de Pariser & Parr dans le cadre du champ autocohérent) avec toutes les limitations que ces approximations comportent ; c) l'équilibre d'une réaction en solution est étudié au moyen d'une expression tirée de la formule de Boltzmann ; de plus, on introduit dans l'énergie de protonation ΔE un terme, l'énergie de solvation $\Delta E_{\text{solv.}}(T)$ qui est fonction de la température ; d) le terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ est calculé par l'expression modifiée de Born (54) qui, si elle tient compte de la taille, de la forme de la molécule et de la répartition de la densité de charge π , est malgré tout très approchée ; e) on ne considère pas la variation des fonctions de répartition au cours de la protonation.

Malgré ces critiques, l'ensemble des résultats des calculs exposés dans les paragraphes précédents permet d'éclaircir certains points fondamentaux de l'interprétation de la force basique des dérivés azotés aromatiques.

1° Ce sont les termes ΔE_π et $\Delta E_{\text{solv.}}$ qui jouent un rôle prépondérant dans l'énergie de protonation.

2° Le terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ est très important ; il atteint en moyenne 27 % environ du terme ΔE_π .

3° Le terme $\Delta E_{\text{solv.}}$ dépendant essentiellement de la taille de la molécule, la seule considération des variations de ΔE_π ne peut donc permettre l'étude des variations de pK_a qu'au sein d'une même famille de molécules. Nous remarquons que les molécules non aminées ayant une taille plus petite que celle de leurs dérivés aminés, leurs points représentatifs dans les figures 15 à 18 se trouvent fortement déviés vers les petits ΔE_π (en toute rigueur la molécule non aminée n'appartient pas à la famille qui en dérive).

4° La dispersion résiduelle semble être due principalement aux facteurs structuraux dont dépendent les termes $\Delta E_{\text{stér.}}$ et ΔE_σ plutôt qu'aux imprécisions qui subsistent dans l'évaluation des termes ΔE_π et $\Delta E_{\text{solv.}}$.

5° L'introduction explicite des termes ΔE_σ et $\Delta E_{\text{stér.}}$ dans les calculs devrait pouvoir améliorer l'accord entre les résultats de la théorie et les mesures expérimentales ; mais le calcul direct de ces termes reste pour l'instant techniquement hors de portée. Toutefois étant donné la régularité des déplacements, il pourrait être tenu compte empiriquement de ces termes en modifiant judicieusement les paramètres intervenant dans le calcul de ΔE_π .

Je tiens à exprimer ma très profonde reconnaissance et ma gratitude à Mr le Professeur R. Daudel, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire, assurer la direction de ce travail et dont les suggestions ont eu une influence constante sur ces recherches.

Mes vifs remerciements s'adressent tout particulièrement à Mr O. Chalvet dont les nombreuses idées, les conseils et les encouragements m'ont été extrêmement profitables.

Je voudrais aussi témoigner ma reconnaissance à Mrs R. Lefebvre et S. Bratož pour leurs critiques ainsi que pour de nombreuses et intéressantes discussions.

Enfin, j'aimerais exprimer ici ma profonde gratitude à tous mes camarades de

laboratoire pour l'aide et l'enrichissement de tous ordres qu'ils m'ont apportés et plus particulièrement à M^r G. Bessis, auteur des programmes de calcul sur les ordinateurs IBM 704 et 7090, et à M^r Ph. Kottis qui a accepté le travail ingrat de réviser très complètement la rédaction de ce texte.

Je remercie également M^{me} Escuillé et M^{lle} Borne pour les soins minutieux qu'elles ont apportés à la mise en pages du manuscrit.

RÉFÉRENCES

- [1] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.
- [2] E. HÜCKEL, *Zeits Physik*, t. **70**, 1931, p. 204.
- [3] E. HÜCKEL, *Zeits Physik*, t. **70**, 1931, p. 310.
- [4] G. W. WHELAND & L. PAULING, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **57**, 1935, p. 2086.
- [5] R. PARISER & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 466.
- [6] R. PARISER & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 767.
- [7] W. MOFFITT, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **210**, 1951, p. 245.
- [8] M. GOEPERT-MAYER & A. L. SKLAR, *Jl chem. Physics*, t. **6**, 1938, p. 645.
- [9] D. P. CRAIG, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **200**, 1950, p. 474.
- [10] R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, *Quantum chemistry*, Interscience Publ., New York, 1959.
- [11] J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 1293.
- [12] P. O. LÖWDIN, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1950, p. 365.
- [13] G. G. HALL, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **213**, 1952, p. 102.
- [14] G. G. HALL, *Trans. Faraday Soc.*, t. **50**, 1954, p. 773.
- [15] R. MCWEENY, *Quart. Prog. Report*, janvier 1954.
- [16] J. A. POPE, *Trans. Faraday Soc.*, t. **49**, 1953, p. 1375.
- [17] B. H. CHIRGWIN & C. A. COULSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **201**, 1950, p. 196.
- [18] R. S. MULLIKEN, *Jl Chim. phys.*, t. **46**, 1949, p. 677.
- [19] R. S. MULLIKEN, *Jl Chim. phys.*, t. **46**, 1949, p. 497.
- [20] R. MCWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **223**, 1954, p. 63.
- [21] R. MCWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **227**, 1955, p. 288.
- [22] A. L. SKLAR, *Jl chem. Physics*, t. **7**, 1939, p. 984.
- [23] R. PARISER, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 250.
- [24] R. G. PARR & B. L. CRAWFORD, *Jl chem. Physics*, t. **16**, 1948, p. 526.
- [25] R. G. PARR & R. PARISER, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 711.
- [26] R. G. PARR & R. S. MULLIKEN, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 1338.
- [27] J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **36**, 1930, p. 57.
- [28] A. BRICKSTOCK & J. A. POPE, *Trans. Faraday Soc.*, t. **50**, 1954, p. 901.
- [29] R. MCWEENY & T. E. PEACOCK, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **70**, 1957, p. 41.
- [30] G. BERTHIER, *Jl Chim. phys.*, t. **50**, 1953, p. 344.
- [31] R. MCWEENY, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **237**, 1956, p. 355.
- [32] R. D. BROWN, B. A. W. COLLIER & M. L. HEFFERNAN, *Tetrahedron*, t. **18**, 1962, p. 343.
- [33] T. KOOPMANS, *Physica*, t. **1**, 1933, p. 104.
- [34] T. NAKAJIMA & M^{me} A. PULLMAN, *Jl Chim. phys.*, t. **55**, 1958, p. 793.
- [35] G. BESSIS & O. CHALVET, *C. r. Ac. Sc.*, t. **251**, 1960, p. 2712.
- [36] L. E. ORGEL, T. L. COTTRELL, W. DICK & L. E. SUTTON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **47**, 1951, p. 113.
- [37] A. LOFTHUS, *Mol. Physics*, t. **2**, 1959, p. 367.
- [38] R. BRESLOW & H. W. CHANG, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **83**, 1961, p. 2367.
- [39] A. T. AMOS & G. G. HALL, *Mol. Physics*, t. **4**, 1961, p. 25.
- [40] G. COPPENS & J. NASIELSKI, *Tetrahedron*, t. **18**, 1962, p. 507.
- [41] A. STREITWIESER, *Molecular orbital theory*, éd. J. Wiley, New York, 1961.
- [42] M. J. S. DEWAR, *Jl chem. Soc.*, 1949, p. 463.
- [43] R. D. BROWN & A. PENFOLD, *Trans. Faraday Soc.*, t. **53**, 1957, p. 397.
- [44] R. D. BROWN & R. O. HARCOURT, *Tetrahedron*, t. **8**, 1960, p. 23.
- [45] M. F. A. EL-SAYED, M. KASHA & Y. TANAKA, *Jl chem. physics*, t. **34**, 1961, p. 334.
- [46] F. PERADEJORDI, *Colloq. int. C. N. R. S.*, t. **82**, 1958, p. 247.
- [47] G. W. WHELAND, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **64**, 1942, p. 900.
- [48] H. BABA & S. SUZUKI, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 1706.
- [49] R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Austr. Jl Chem.*, t. **12**, 1959, p. 319.
- [50] R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Trans. Faraday Soc.*, t. **54**, 1958, p. 757.
- [51] R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Austr. Jl Chem.*, t. **12**, 1959, p. 330.
- [52] H. C. LONGUET-HIGGINS & C. A. COULSON, *Jl chem. Soc.*, 1949, p. 971.
- [53] R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Austr. Jl Chem.*, t. **10**, 1957, p. 211.
- [54] R. D. BROWN, *Quart. Review*, t. **6**, 1952, p. 63.
- [55] L. P. HAMMETT, *Physical organic chemistry*, éd. McGraw-Hill, New York, 1940, p. 80.

- [56] A. ALBERT, R. GOLFACRE & J. PHILLIPS, *Jl chem. Soc.*, 1948, p. 2240.
- [57] R. DAUDEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **227**, 1948, p. 1241.
- [58] M. DIATKINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. **59**, 1948, p. 5178.
- [59] J. PLOQUIN, *C. r. Ac. Sc.*, t. **226**, 1948, p. 2140.
- [60] B. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 533.
- [61] R. DAUDEL & O. CHALVET, *Jl Chim. phys.*, t. **46**, 1949, p. 332.
- [62] P. H. GORE & J. N. PHILLIPS, *Nature*, t. **163**, 1949, p. 690.
- [63] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 275.
- [64] J. PLOQUIN, *Jl Chim. phys.*, t. **47**, 1950, p. 198.
- [65] N. S. HUSH, *Jl chem. Soc.*, 1953, p. 684.
- [66] D. A. BROWN & M. J. S. DEWAR, *Jl chem. Soc.*, 1953, p. 2406.
- [67] O. CHALVET, R. DAUDEL, M. PAGÈS, M^{me} M. ROUX, N. P. BUU-HOI & R. ROYER, *Jl Chim. phys.*, t. **51**, 1954, p. 548.
- [68] E. L. MACKOR, G. DALLINGA, J. H. KRUIZINGA & A. HOFSTRA, *Rec. Trav. chim.*, t. **75**, 1956, p. 836.
- [69] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1958, p. 674.
- [70] E. L. MACKOR, A. HOFSTRA & J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.*, t. **54**, 1958, p. 66.
- [71] E. L. MACKOR, A. HOFSTRA & J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.*, t. **54**, 1958, p. 186.
- [72] J. J. ELLIOT & S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1959, p. 2352.
- [73] R. G. BATES & H. B. HETZER, *Jl Res. Bur. Standards [A]*, t. **64**, 1960, p. 427.
- [74] S. BUNEL, O. CHALVET, R. DAUDEL, R. NESBET & F. PERADEJORDI, *C. r. Ac. Sc.*, t. **252**, 1961, p. 2890.
- [75] M^{lle} M. DASGUPTA & S. BASU, *Jl Chim. phys.*, t. **58**, 1961, p. 186.
- [76] M. IWAIZUMI, *Nip. Kag. Zas.*, t. **82**, 1961, p. 306.
- [77] O. CHALVET, R. DAUDEL & F. PERADEJORDI, *Jl Chim. phys.*, t. **59**, 1962, p. 709.
- [78] C. W. N. CUMPER, R. F. A. GINMAN, D. G. REDFORD & A. I. VOGEL, *Jl chem. Soc.*, 1963, p. 1731.
- [79] A. R. OSBORN & K. SCHOFIELD, *Jl chem. Soc.*, 1956, p. 4191.
- [80] D. P. CRAIG & L. N. SHORT, *Jl chem. Soc.*, 1945, p. 419.
- [81] N. H. TURNBULL, *Jl chem. Soc.*, 1945, p. 441.
- [82] A. ALBERT, *The acridines*, éd. E. Arnold, London, 1951, p. 321.
- [83] B. PULLMAN & M^{me} A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, éd. Masson, Paris, 1952, p. 330 et 472.
- [84] T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *Canad. Jl Chem.*, t. **41**, 1963, p. 966.
- [85] F. PERADEJORDI, *C. r. Ac. Sc.*, t. **243**, 1956, p. 276.
- [86] S. MATAGA & N. MATAGA, *Zeits. phys. Chem.*, t. **19**, 1959, p. 231.
- [87] S. MATAGA & N. MATAGA, *Bull. chem. Soc. Japan*, t. **32**, 1959, p. 521.
- [88] I. FISCHER, *Arkiv för Fysik*, t. **5**, 1952, p. 377.
- [89] R. D. BROWN & M. L. HEFFERNAN, *Austr. Jl Chem.*, t. **12**, 1959, p. 543.
- [90] A. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, t. **42**, 1946, p. 719.
- [91] L. E. LYONS, *Nature*, t. **166**, 1950, p. 193.
- [92] J. L. FRANKLIN, *Trans. Faraday Soc.*, t. **48**, 1952, p. 443.
- [93] N. S. HUSH & J. BLACKLEDGE, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 514.
- [94] F. A. MATSEN, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 602.
- [95] G. J. HOIJTINK, E. DE BOER, P. H. VAN DER MEIJ & W. P. WEIJLAND, *Rec. Trav. chim.*, t. **75**, 1956, p. 487.
- [96] A. STREITWIESER, *Chem. Review*, t. **56**, 1956, p. 571.
- [96] B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim.*, t. **76**, 1957, p. 357.
- [97] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1958, p. 808.
- [98] D. BETHELL & V. GOLD, *Quart. Review*, t. **12**, 1958, p. 173.
- [99] R. M. HEDGES & F. A. MATSEN, *Jl chem. Physics*, t. **28**, 1958, p. 950.
- [100] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1959, p. 1233.
- [101] D. D. ELEY & M. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, t. **34**, 1938, p. 1112.
- [102] J. D. BERNAL & R. M. FOWLER, *Jl chem. Physics*, t. **1**, 1933, p. 515.
- [103] M. BORN, *Zeits. Physik*, t. **1**, 1920, p. 45.
- [104] L. ONSAGER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **58**, 1936, p. 1486.
- [105] W. M. LATIMER, K. S. PITZER & C. M. SLANSKY, *Jl chem. Physics*, t. **7**, 1939, p. 108.
- [106] W. M. LATIMER & C. KASPER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **51**, 1929, p. 2293.
- [107] N. DAVIDSON, *Statistical mechanics*, éd. McGraw-Hill, New York, 1962, p. 490.
- [108] N. S. HUSH, *Austr. Jl sci. Res. [A]*, t. **1**, 1948, p. 480.
- [109] L. N. SHORT, *Jl chem. Soc.*, 1952, p. 4584.
- [110] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1958, p. 3619.
- [111] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1959, p. 1281.
- [112] J. J. ELLIOT & S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1959, p. 1275.
- [113] S. F. MASON, *Jl chem. Soc.*, 1957, p. 5010.
- [114] H. C. LONGUET-HIGGINS & J. A. POPE, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **68**, 1954, p. 591.
- [115] J. M. ESSERY & K. SCHOFIELD, *Jl chem. Soc.*, 1961, p. 3939.
- [116] G. DALLINGA, P. J. SMIT & E. L. MACKOR, *Mol. Physics*, t. **3**, 1960, p. 130.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Relation entre le déplacement chimique en R.M.N.
et la distribution de la densité électronique dans les
systèmes aromatiques.**

Vu et approuvé :

Paris, le 26 mars 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

M. JULIA	T Etudes des Moléculaires complexes.	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
LENDER	T Biol. Animale SPCN (Orsay).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments.	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines.
M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
MONOD	T Chimie du métabolisme.	THIERY	T Mécanique céleste.
BENOIT	T Physiol. animale (Orsay).	ABELES	T Physique SPCN.
DE POSSEL	T Analyse numérique.	AMAT	T Physique PCB.
CHARLOT	T Chimie analytique.	AUBOIN	T Géologie.
LEMEE	T Ecologie Vég. (Orsay).	M ^{me} BENOIT-GUEUTAL	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
GUERIN	T Chimie MPC (Orsay).	BOUGIS	T Biologie marine (Villefranche/Mer).
CHATELET M.	T Chimie PCB.	BRUHAT	T Mathématiques MPC.
JEAN	T Physique Nucl. (Orsay).	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
MATTLER	T Physique SPCN.	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay).
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
BERTEIN	T Electronique (Orsay).	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay).
BOUSSIÈRES	T Radiochimie.	FURON	T Géologie SPCN.
M ^{me} COUTURE	T Thermo. et Méca. Physique.	M ^{me} GANS	T Génétique.
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.	GENEVES	T Biologie végétale PCB.
FRANC	T Biologie animale PCB.	GUILBERT	T Physique (CUS Orléans).
SCHNELL	T Botanique tropicale.	HUPE	T Pétrographie.
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.	HOLLANDE	T Biologie générale.
ACHER	T Chimie Biologique.	LIONS	T Analyse numérique.
BAUDOIN	T Biologie animale PCB.	MAITTE	T Chimie PCB.
BEAUMONT	T Biologie animale SPCN.	MEYER	T Physique propédeutique.
BLAMONT	T Géophysique-ionosphère.	NICOLAS	T Géologie appliquée.
BOURREAU	T Botanique.	PANIGEL	T Biologie générale.
CURIE D.	T Physique MGP.	RAVIER	T Pétrographie.
DURAND-DELGA ..	T Géologie.	ROSEAU	T Méca. théor. des fluides.
FREON	T Chimie organique (Orsay).	ROUBINE	T Electronique.
HELLER	T Physiol. végétale.	SILBER	T Chimie PCB.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.	UEBERSFELD	T Electronique.
CAILLEUX	T Géologie (SPCN).	YVON	T Théories Physiques.
MAGNAN	T Physique SPCN.	HERVE	T Mathématiques.
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire.	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay).
M ^{lle} FOURCROY ...	T Biologie végét. SPCN.	M ^{me} PECKER-WIMEL	T Astrophysique.
M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.	BALKANSKY	T Physique MPC.
M ^{lle} VEIL	T Physiologie générale.	LE CORRE	T Electricité.
LWOFF	T Microbiologie.	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay).
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expér.	GOURDIN	T Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucleaires (Orsay).	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay).
BROCHARD	T Physique PCB (Orsay).	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
CABANNES	T Mécanique générale.	ECHALIER	T Biologie animale PCB.
LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay).	BARRAUD	T Physiologie cellulaire.
MAZET	T Méca. générale (Orsay).	LIORET	T Physiologie végét. Orsay.
CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique.	DARS	T Géologie struc. et Géol. appliquée.
COMOLET	T Mécanique des Fluides.	CAMEFORT	T Botanique (agrégation).
CORABOEUF	T Physiol. animale (Orsay).	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle.
DELLOUE	T Physique de l'exosphère.	BLAQUIÈRE	T Electronique (Orsay).
GORENFLOT	T Botanique II (Orsay).	ARNOUS	T Physique théorique.
HOULLON	T Biologie animale PCB.	TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans).
JULLIEN J.	T Chimie SPCN (Orsay).	MALLIAVIN	T Mathématique propé. Orsay.
MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay).	GAUDEMAR	T Chimie Propé.
OLIVIER	T Antropologie.	PEREZ Y JORBA	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
NOZERAN	T Botanique II (Orsay).	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay).
BLANC-LAPIERRE ..	T Phys. ENS (Orsay).	BROUSSE	T Mécanique théorique.

Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN.

